

УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ



В. И. Верещагин

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Юрайт
издательство

biblio-online.ru



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ МАГИСТРАТУРЫ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно–методическим
центром высшего профессионального образования для межвузовского
использования в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению подготовки магистров
240100 «Химическая технология и биотехнология»
и по специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов»*

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 666.3+615.47(075.8)

ББК 35.41:52я73

В31

Авторы:

Верещагин Владимир Иванович — доктор технических наук, заслуженный химик Российской Федерации, заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий Томского политехнического университета;

Хабас Тамара Андреевна — доктор технических наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий Томского политехнического университета;

Кулинич Екатерина Александровна — кандидат технических наук;

Игнатов Виктор Павлович — заведующий лабораторией кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий Томского политехнического университета.

Рецензенты:

Козик В. В. — доктор технических наук, профессор Томского государственного университета;

Скрипникова Н. К. — доктор технических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Верещагин, В. И.

В31 Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины : учебное пособие для вузов / В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 147 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-10880-4

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии учебники прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В учебном пособии «Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины» хорошо представлены основные современные проблемы применения неорганических материалов в медицине, рассмотрены соответствующие описательные примеры использования стоматологической керамики и керамики для имплантатов, представлены методики химического анализа и статистические данные.

На данный момент ряд данных механических характеристик, приводимых в учебном пособии, устарел. Однако это существенно не влияет на процесс обучения анализа керамических и стеклокристаллических материалов, и произошедшие изменения при необходимости могут быть учтены преподавателями.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для магистров и дипломированных специалистов по программе «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также для аспирантов, научных и инженерно-технических работников.

УДК 666.3+615.47(075.8)

ББК 35.41:52я73

ISBN 978-5-534-10880-4

© Коллектив авторов, 2011

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЕСТЕСТВЕННЫХ КОСТНЫХ ТКАНЯХ И МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТРАВМАТОЛОГИИ И ОРТОПЕДИИ	8
1.1. Сведения об естественных костных тканях	8
1.1.1. Строение и свойства костей человека	8
1.1.2. Состав, строение и физические свойства зубов человека	16
1.2. Классификация материалов, применяемых в травматологии и ортопедии	21
1.3. Основные требования, предъявляемые к стоматологическим материалам	24
1.4. Свойства материалов, применяемых в стоматологической практике	24
Вопросы для самоконтроля	25
Глава 2. КЕРАМИЧЕСКИЕ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	26
2.1. Стоматологический фарфор	26
2.1.1. Общие понятия о стоматологическом фарфоре	26
2.1.2. Характеристика компонентов фарфоровых масс	27
2.1.3. Основные свойства стоматологического фарфора	29
2.1.4. Пути повышения прочности стоматологического фарфора	35
2.2. Тугоплавкие керамические материалы конструкционного и биомедицинского назначения	36
2.2.1. Общие сведения о керамических материалах и свойствах диоксида циркония	36
2.2.2. Использование ZrO_2 в стоматологии	43
2.3. Стоматологические ситаллы	50
2.3.1. Определение ситалла	50
2.3.2. Получение ситаллизированного материала	50
2.3.3. Свойства ситаллов	52
Вопросы для самоконтроля	53
Глава 3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ЗУБОПРОТЕЗИРОВАНИЯ И В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ	55
3.1. Полимеры	55
3.1.1. Общие сведения о полимерах	55
3.1.2. Классификация полимеров	57

3.2. Композиционные материалы	58
3.2.1. Общие сведения о композиционных материалах и их свойствах	58
3.2.2. Классификация композиционных материалов	58
3.2.3. Свойства композиционных материалов	59
3.3. Цементы	61
3.3.1. Общие сведения о цементах и их свойствах	61
3.3.2. Разновидности цемента, применяемых в медицине	62
3.4. Металлы и сплавы, применяемые в ортопедической стоматологии и хирургии	67
3.4.1. Классификация сплавов	67
3.4.2. Нержавеющая сталь	70
3.4.3. Кобальтохромовые сплавы	71
3.4.4. Никельхромовые сплавы	72
3.4.5. Сплавы титана	73
Вопросы для самоконтроля	80
Глава 4. ИЗДЕЛИЯ И ИМПЛАНТАТЫ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ	81
4.1. Стандартные искусственные фарфоровые зубы и коронки	81
4.2. Фарфоровые коронки индивидуального изготовления	82
4.3. Комбинация фарфора с металлом (металлокерамика)	83
4.3.1. Материалы для облицовки металла	84
4.3.2. Классификация материалов для облицовки металлической коронки	85
4.3.3. Подготовка поверхности для нанесения стеклокерамического покрытия	87
4.4. Изделия из ситаллов	89
4.5. Бескаркасная керамика. Свойства и изготовление	91
Вопросы для самоконтроля	104
Глава 5. КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ	105
5.1. Свойства покрытий	105
5.2. Методы получения неметаллических покрытий медицинского назначения	107
5.3. Методы анализа свойств керамических материалов и покрытий	116
5.3.1. Рентгенофазовый анализ	116
5.3.2. Определение пористости	119
5.3.3. Определение плотности	119
5.3.4. Определение линейной усадки при обжиге	121
5.3.5. Определение химической растворимости	121

5.3.6. Определение прочности при сжатии	122
5.3.7. Нейтронно-активационный анализ	123
5.3.8. Определение цветовых характеристик стоматологических покрытий.....	124
5.3.9. Инфракрасная спектроскопия (ИК)	127
5.3.10. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	129
5.3.11. Расчет термического коэффициента линейного расширения	131
5.3.12. Определения прочности сцепления металла и керамики	132
5.3.13. Оценка шероховатости поверхности.....	135
5.3.14. Исследование маскирующей способности керамических покрытий	137
5.3.15. Технические требования и биологические исследования керамических материалов для медицинского применения.....	140
Вопросы для самоконтроля.....	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	145

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении технологий керамических материалов и их физико-химических основ не следует упускать из внимания перспективы настоящего и будущего применения создаваемых материалов, так как это диктует необходимость обеспечения вполне определенных свойств. Медицина – относительно новая область жизнедеятельности человека, в которой находят применение керамические материалы, при этом стоматология – наиболее материалоемкий раздел медицины. Поэтому авторы сочли возможным на примере этой медицинской специальности, а также общей травматологии, продемонстрировать возможности современного материаловедения. Это пособие является первым вводным учебником для студентов и специалистов, не знакомых или мало знакомых с основами химической технологии силикатных и в том числе керамических материалов. Изучая предлагаемое пособие, читатель имеет возможность получить как общее представление о материалах, которые применяются в данном разделе медицины, так и детальное о керамических и стеклокерамических материалах: о свойствах готовых материалов, выборе соответствующего сырья и о методах их изготовления. Цель пособия – познакомить обучающихся с керамическими и стеклокристаллическими материалами. Авторы расширили объем этого материала по сравнению с другими разделами.

Керамические материалы в медицине применяются все еще не достаточно широко, хотя известны их преимущества по сравнению с металлами и пластмассами: биосовместимость и химическая инертность. Проблема состоит в том, что этот более стойкий к воздействию среды и практически не стареющий материал более хрупок и чувствителен к ударно-вибрационным нагрузкам, чем пластические массы и металлы. Повышение механической прочности стеклокристаллических и керамических материалов и изделий из них – одна из задач материаловедения, решением которой занимаются и ученые Томского политехнического университета. Здесь разрабатываются керамические материалы – заменители костной ткани и стеклокристаллические покрытия зубных протезов. В пособии приводятся некоторые данные по этим разработкам.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших разделов ортопедической стоматологии и имплантологии является материаловедение.

Материаловедение – наука о строении и свойствах материалов. Основная задача этой науки – установление связей между составом, структурой различных материалов и их физическими свойствами: механическими, тепловыми, электрическими и т. д.

Стоматологическое материаловедение является прикладным разделом науки, направленной на создание новых и совершенствование многих известных материалов, изучение их технологических и клинических свойств, которые имеют отношение к стоматологической практике.

При изготовлении имплантатов применяются различные материалы – керамика, ситаллы, их комбинации с металлом (металлокерамика), полимеры, пластмассы, керамеры, цементы.

Керамика – старейший искусственный материал. Как и в других сферах деятельности человека, керамику в медицине использовали по-разному: и в качестве сосудов для лекарств, и в качестве искусственных зубов, обнаруженных в египетских мумиях. Уже в XVIII в. были популярны зубные имплантаты, а в 1982 г. появились публикации о применении сульфата кальция для заполнения зубных дефектов. Позднее сообщалось об использовании фосфата кальция для пломбирования зубов и фарфора для изготовления зубов и коронок. Постепенно интерес к керамическим материалам возрастал благодаря уникальному сочетанию необходимых для применения в медицине свойств: химической инертности, биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и стойкости к износу, прочности при сжатии, твердости и низкой ползучести. Однако по сравнению с металлами керамика имеет малую прочность при растяжении, повышенную хрупкость и чувствительность к механическим и термическим ударным нагрузкам. Поэтому в настоящее время все большее применение находят комбинации металла и керамики, композиционные полимерно-керамические материалы, а также новые керамические материалы, позволяющие существенно расширить область применения керамики в медицине.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЕСТЕСТВЕННЫХ КОСТНЫХ ТКАНЯХ И МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТРАВМАТОЛОГИИ И ОРТОПЕДИИ

1.1. Сведения об естественных костных тканях

1.1.1. Строение и свойства костей человека

Кость – это живая ткань, состоящая из органического компонента, обеспечивающего возможность ее развития и адаптации к изменениям окружающей среды, и неорганического матрикса. Жесткость кости определяется ее минеральным составом, представленным, в основном, кальцием, фосфором в виде многофазных кальций-фосфатных соединений с включениями магния и других микроэлементов (Sr, Sn, Co, Cr, Fe, Cu и пр.). Она находится в динамическом равновесии за счет протекания единовременных процессов образования и резорбции костной ткани [1].

Все многообразие функций, выполняемых костным скелетом, можно объединить в две большие группы – механические функции и биологические функции. К механическим функциям относятся: защитная, опорная, локомоторная и рессорная. Защитная функция скелета состоит в том, что он образует стенки ряда полостей (грудной полости, полости черепа, полости таза, позвоночного канала) и является, таким образом, надежной защитой для располагающихся в этих полостях жизненно важных органов.

Опорная функция скелета заключается в том, что он является опорой для мышц и внутренних органов, которые, фиксируясь к костям, удерживаются в своем положении.

Локомоторная функция скелета проявляется в том, что кости – это рычаги, которые приводятся в движение мышцами (через нервную систему), обуславливая различные двигательные акты: бег, ходьбу, прыжки и т. п.

Рессорная функция скелета обусловлена его способностью смягчать толчки и сотрясения (благодаря сводчатому строению стопы, хрящевым прокладкам между костями в местах их соединения, связкам внутри соединений костей, изгибам позвоночника и др.).

Биологические функции скелета связаны с участием его в обмене веществ, прежде всего в минеральном обмене. Кости – это депо минеральных солей кальция и фосфора. 99 % всего кальция находится в костях.

Кроме того, кости скелета принимают участие и в кроветворении. Находящийся в них красный костный мозг вырабатывает эритроциты, зернистые формы лейкоцитов и кровяные пластинки. При этом в кроветворной функции участвует не только костный мозг, но и кости в целом, так что усиленная мышечная деятельность, оказывая влияние на кость, способствует и улучшению кроветворения.

Основной структурно-функциональной единицей скелета является кость. Каждая кость в организме человека – это живой, пластичный, изменяющийся орган. Кость как орган состоит из нескольких тканей, имеет свою определенную морфологическую структуру и функционирует как часть целостного организма (рис. 1.1 и 1.2). Основной тканью в кости является костная ткань, кроме нее имеется плотная соединительная ткань, образующая, например, оболочку кости, покрывающую ее снаружи, рыхлая соединительная ткань, одевающая сосуды, хрящевая, покрывающая концы костей или образующая зоны роста, ретикулярная ткань – основа костного мозга и элементы нервной ткани – нервы и нервные окончания. Каждая кость имеет определенную форму, величину, строение и находится в связи с соседними костями.

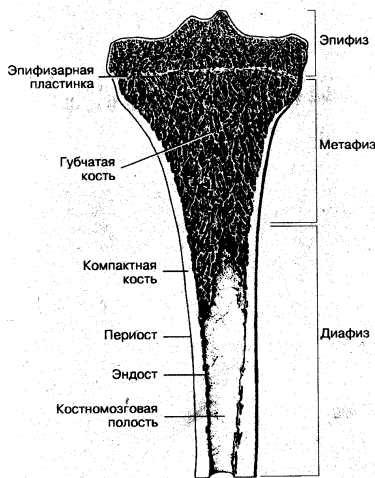


Рис. 1.1. Большеберцовая трубчатая кость
(Hees H., Sinowatz F., 1992)

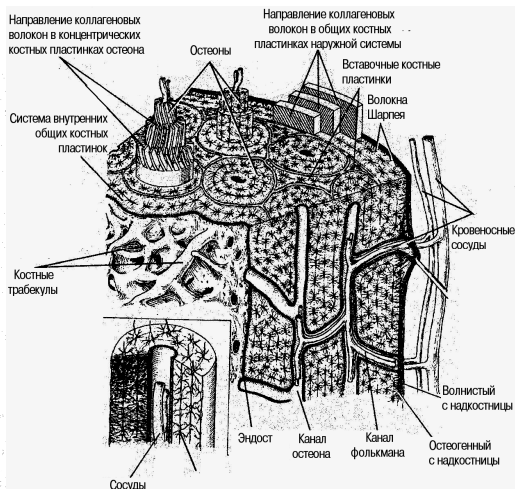


Рис. 1.2. Компактная часть трубчатой кости
(Kees R.G., Kardon R. H., 1979)

В состав скелета входит 206 костей – 85 парных и 36 непарных. Кости составляют примерно 18 % веса тела. Кость состоит из кортикальной (сплошной) и губчатой (трабекулярной) типов ткани, каждый из которых обладает определенной трехмерной структурой и, как следствие, различными механическими свойствами.

Сформированная кортикальная кость состоит из плотно расположенных concentрических (остеонов, гаверсовых систем с сосудами), интерстициальных и параллельных пластинок.

Зрелая губчатая кость представляет собой скопление перегородок и спикул костных пластинок, т. е. костных перекладин.

Губчатая кость на 70 % состоит из мягких тканей, большей частью костного мозга, а кортикальная кость на 95 % минерализована. Кортикальная кость в 10–20 раз плотнее губчатой, что делает ее более приспособленной для постановки имплантов.

Макроскопически эта кость смотрится как решетка из сот, в которых расположены кровеносные элементы. Кость состоит на 65...70 % из кристаллических солей (по весу), прежде всего в форме гидроксиапатита, остальные 30...35 % – это органическая матрица. Органическая матрица, прежде всего, состоит из коллагена типа 1 (90...95 %), перемежающихся с неколлагеновыми протеинами, такими как остеопонтин, остеонектин и другими факторами роста [1].

Форма костей. Кость – структурно-функциональная единица скелета человека, орган, состоящий из костной ткани. Каждая из костей, разнообразных по величине и форме, занимает определенное положение в скелете. Различают трубчатые, губчатые, плоские, смешанные, воздухоносные группы костей. Трубчатая кость. Средняя часть трубчатой кости – тело кости, диафиз, имеет удлиненную, цилиндрическую или трехгранную форму. Утолщенные концы длинной кости, эпифизы, имеют суставные поверхности, служащие для соединения с соседними костями посредством суставов. Суставные поверхности покрыты суставным хрящом. Участки перехода диафиза в эпифизы называют метафизами. Трубчатые кости составляют конечности скелета и выполняют функции рычагов при движениях. Выделяют трубчатые кости длинные (плечевая, бедренная, кости предплечья и голени) и короткие (пястные, плюсневые, фаланги пальцев).

Губчатая кость. Губчатые кости образуют подвижные части скелета – соединения между трубчатыми костями (кости запястья, предплюсны). Губчатые кости имеют форму неправильного куба или многогранника.

Плоская кость. Плоские кости участвуют в образовании полостей тела, выполняют функцию механической защиты (кости крыши черепа, тазовые кости, грудина, ребра), имеют обширные поверхности для прикрепления мышц.

Смешанная кость. Смешанные кости – это кости разнообразной сложной формы, не относящиеся к трубчатым, губчатым или плоским костям. Например, тело позвонка по структуре и форме относится к губчатым костям, дуга, отростки позвонка – к плоским костям.

Воздухоносные кости. Кости, имеющие в теле полость, выстланную слизистой оболочкой и заполненную воздухом. К ним относятся некоторые кости черепа: лобная, клиновидная, решетчатая, верхняя челюсть.

На поверхностях каждой кости имеются неровности: бугры, бугорки, гребни, отростки. Здесь начинаются или прикрепляются мышцы и их сухожилия, фасции, связки. Эти возвышения, выступающие над поверхностью кости, называют апофизами.

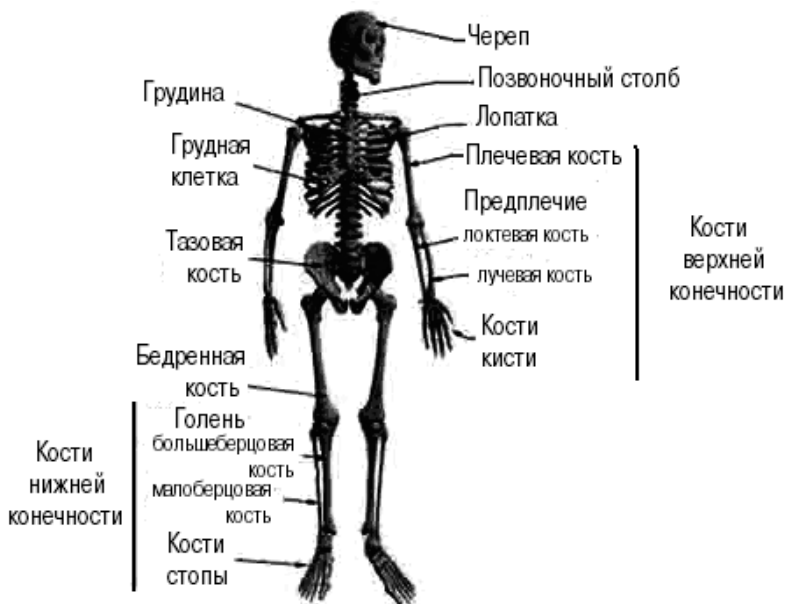


Рис. 1.3. Строение скелета человека

На участке, где мышца прикрепляется своей мясистой частью, определяются углубления: ямы, ямочки. Поверхности кости ограничены краями. На некоторых костях имеются бороздки, в которых проходят нерв или кровеносный сосуд. В местах прохождения через кость сосуда или нерва образуются канал, каналец, щель или вырезка. На поверхности каждой кости, особенно с внутренней ее стороны, могут быть видны точечные питательные отверстия, уходящие в глубь кости. Закругленный эпифиз трубчатой кости, отграниченный от тела кости сужением – шейкой, называют головкой трубчатой кости. Головка имеет гладкую суставную поверхность, покрытую суставным хрящом, и образует сустав с другой костью. Суставная поверхность может быть выпуклой, вогнутой или иметь форму возвышения (мыщелок).

Все пространство внутри кости заполнено костным мозгом. На рис. 1.3 представлено изображение скелета человека.

Химический состав костей. Костная ткань состоит на 60 % из минеральных веществ (доминирует – гидроксиапатит), 30 % – органических субстанций (оссеина) и 10 % – воды, находящейся в связанном и свободном состоянии. Около 85 % воды находится в органической матрице вокруг волокон коллагена и основного вещества и в гидратированной оболочке, окружающей костные кристаллы ГА. Другие 15 % находятся в каналах и полостях, окружающих костную оболочку, и доставляют питательные вещества тканям кости. Вода придает упругие свойства костной ткани. В компактной кости содержится около 10 % воды, а в губчатой около 5–15 %. Биохимическая структура костной ткани представлена на рис. 1.4.

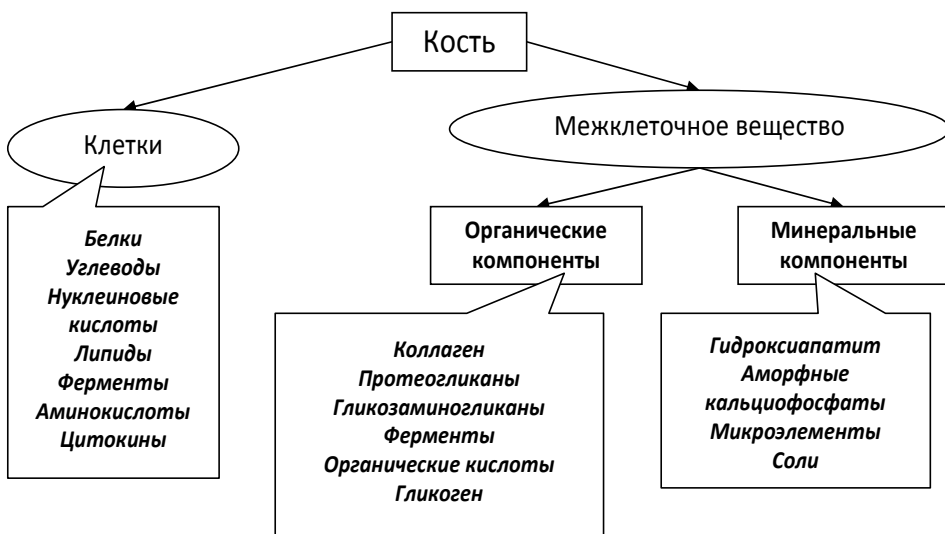


Рис. 1.4. Биохимическая структура костной ткани

Неорганическая часть в значительном количестве содержит преимущественно два химических элемента – кальций и фосфор, составляющие 35 % и 50 % соответственно, они придают кости его плотную консистенцию. Кость служит резервуаром основных минералов в теле, в частности кальция (98 %), фосфора (85 %), магния (50 %) и натрия (45 %). Остальные 15 % приходятся на бикарбонаты, цитраты, фториды, различные соли и микроэлементы. Кости включают: 60 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 5,9 % – CaCO_3 и 1,4 % – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. В кортикальном слое кости определяется только один тип гидроксиапатита (ГА), распределение веществ составляет CaO – 37,66 %, P_2O_5 – 28,58 %, MgO – 0,72 %, Na_2O – 0,99 %, K_2O – 0,07 %, SrO – 0,04 %, CO_2 – 3,48 %, F – 0,07 %, Cl – 0,08 % или всего 71,54 %, остальное – связанная вода и органика.

Наиболее важными микроэлементами являются Cu, Zn, Sr, Ba, Be, Al, Mo, Au, Mn, Fe, Si и др. Считается, что дефицит или увеличение количества этих соединений может играть важную роль в процессах обновления кристаллической решетки костных минералов, определяет ее пространственную структуру, от которой во многом зависят прочностные характеристики костной ткани [1].

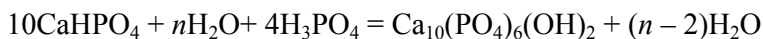
Гидроксиапатит (гидроксилapatит, трикальцийфосфат, ГА). В 1926 г. Дийонг и Гросс, Мехмель, используя рентгенодифракционный анализ, установили, что гидроксиапатит является главным неорганическим компонентом костей, эмали зубов и дентина. Термин «апатит» ввел Вернер в 1788 г. для фосфорсодержащих минералов.

Около 50...60 % от массы всей костной ткани приходится на минеральное вещество, преимущественно состоящее из кристаллов и (в меньшей степени) коллоидных растворов ГА, имеющих формулу:



Нерастворимые фосфаты кальция присутствуют в кости в виде стабильных (кристаллы гидроксиапатита) и лабильных (аморфных) фосфатов. Последние покрывают поверхность ГА.

Кристаллы гидроксиапатита имеют преимущественно гексагональную форму, построенную из колонок Ca и атомов O, принадлежащих фосфатным группам, которые образуют стенки каналов, идущих параллельно гексагональным осям. В костной ткани размеры элементарной ячейки около $20 \times 5 \times 1,5$ нм, длинная ось ее ориентирована параллельно осям коллагеновых фибрилл, кристаллы сгруппированы в виде стержней (диаметром около 50 А, длиной – 2000 А) и соединяются с коллагеном через остеоонектин. Такая структура придает материалу высокую прочность на растяжение и сжатие, приближающуюся к прочности мягких марок сталей. Однако в отличие от последней, кости намного легче, более эластичны, способны к регенерации в процессе роста и заживления. Между тем между синтетическим и биологическим апатитами существует принципиальное различие. Теоретически синтез ГА может протекать в живом организме по достаточно простой реакции, которую можно описать следующим образом:



Аморфный кальциофосфат. Гидроксиапатит представляет лишь часть минеральной фазы костной ткани. Другая часть представлена аморфным фосфорнокислым кальцием, являющимся прямым продуктом деятельности остеобластов и остеоцитов. Предполагается, что существуют два механизма образования аморфных кальциофосфатов. Один реализуется через аккумуляцию данного вещества внутри клетки в виде

гранул, которые затем секретируются в межклеточное пространство. Другой путь связан с переходом свободного или связанного с органическими компонентами кальция через мембрану в межклеточное пространство. Образовавшийся аморфный кальций является источником ионов Са для ГА. Между ними существует динамическое равновесие, зависящее от возраста, пола, содержания витамина Д, микроэлементов, гормонов и других факторов. При этом фосфорнокислый кальций является более растворимой и биологически активной субстанцией, чем ГА.

Около 80...90 % всех фосфатов содержится в костях, которые постоянно контактируют с фосфатами, циркулирующими с кровью, лимфоцитами и другими тканевыми жидкостями, формирующими естественные буферные системы организма. Следует подчеркнуть, что соотношение кальция и фосфора в ГА равно 1,62, а в трикальций фосфате – около 1,5.

Микроэлементы. Характерная особенность микроэлементов заключается в том, что они в чрезвычайно низких концентрациях выступают в роли катализаторов, или активаторов ферментов, гормонов, витаминов и других биоактивных молекул. В костной ткани обнаружено свыше 30 микроэлементов. Магний и цинк являются активаторами щелочной фосфатазы. Рахитоподобные состояния развиваются при поступлении в организм избытка бериллия, алюминия, марганца и стронция. Стронций конкурирует с кальцием за место в кристаллах ГА. В губчатой кости стронция в 3 раза больше, чем в компактной. Встраиваться в структуру ГА может магний, барий и кобальт.

Органическая часть костного матрикса. Органическая часть – коллаген (98 %) и неколлагеновые белки (2 %), клетки, в частности, остеонектин, остеокальцин, протеогликаны, сиалопротеины, мофрөгенетические белки, органические кислоты.

Коллаген является основным строительным белком костной ткани, определяющий ее конструкцию, прочность, упругость, жесткость, устойчивость к нагрузкам и деформациям. Коллаген – сложный белок, состоящий из трех спиралей. Длина спиралей около 300 нм, диаметр 1,5 нм. Все известные типы коллагена содержат регионы с повторяющимися последовательностями из трех аминокислот с глицином в третьем положении и пролином или гидроксипролином – во втором. В настоящее время известно около 17 видов коллагенов. В костной ткани около 90-95 % составляет коллаген I-типа.

Клеточный состав кости. Кость состоит из четырех видов кости: остеобласты, остеокласты, остециты и клетки, являющиеся прокладкой кости. *Остеобласты* представляют собой крупные клетки овальной формы, содержащие все компоненты, подобно клеткам других тканей. Физиологическая задача остеобластов заключается в построении кост-

ной ткани. Остеобласты вырабатывают большое количество органических веществ, в частности они обладают мощным аппаратом белкового синтеза. Остеобласты – эти полностью дифференцированные клетки секретируют коллаген типа 1, так и неколлагеновые протеины костной органической матрицы. Остеобласты должны также регулировать минерализацию этой матрицы. *Остеокласты* – крупные многоядерные клетки округлой формы. Их основная функция заключается в резорбции (растворении) кости. В отличие от остеобластов в них содержится не одно крупное ядро, а несколько мелких. Оболочка, ограничивающая остеокласт, в местах соприкосновения с костными белками имеет волнистое строение. Отдельные впадины внедряются глубоко в клетку. У костного края в месте соприкосновения с остеокластом наблюдается характерная волнистая изъеденная поверхность. Остеокласты в отличие от других костных клеток, которые имеют локальное происхождение, возникают из слияния мононуклеарных предшественников клеток, которые возникают в кроветворных тканях. Остеоциты – замурованные в минеральном веществе, слабо функционирующие остеобласты. В костной ткани постоянно происходит процесс превращения остеобластов в остеоциты.

Клетки, плоские и веретенообразные, являющиеся прокладкой кости, покрывают неактивные костные поверхности. О функции этих клеток известно очень мало, однако некоторые считают, что они являются предшественниками остеобластов. Считается, что некоторые клетки (например, клетки остеопровинтеры) запрограммированы, чтобы стать костными клетками, а их происхождение считается одновременным с примитивными мезенхимными эмбриональными клетками.

Особое специфическое физико-химическое соединение органических и неорганических веществ в костях и обуславливает их основные свойства – упругость, эластичность, прочность и твердость.

Эластичность кости связана с органическими веществами, а твердость и прочность – с неорганическими.

О механических свойствах кости можно судить на основании их прочности на сжатие, растяжение, разрыв, излом и т. п. (табл. 1.1).

На сжатие кость в десять раз прочнее хряща, в пять раз прочнее железобетона.

На растяжение компактное вещество кости выдерживает нагрузку до 10...12 кг на 1 мм², а на сжатие – 12...16 кг.

По сопротивлению на разрыв кость в продольном направлении превышает сопротивление дуба и равна сопротивлению чугуна. Так, например, для раздробления бедренной кости давлением нужно приблизительно 3 тыс. кг, для раздробления большеберцовой кости не менее 4 тыс. кг.

Таблица 1.1

Некоторые механические характеристики костной системы

Ткань	Направление нагрузки	Модуль упругости (ГПа)	Прочность на растяжение (МПа)	Прочность на сжатие
Бедро	Продольное	17,2	121	167
Большеберцовая кость	Продольное	18,1	140	159
Малоберцовая кость	Продольное	18,6	146	129
Плечевая кость	Продольное	17,2	130	132
Лучевая кость	Продольное	18,6	149	114
Локтевая кость	Продольное	18	148	117
Шейные позвонки	Продольное	0,23	3,1	10
Поясничные позвонки	Продольное	0,16	3,7	5
Губчатая кость	Продольное	0,09	1,2	1,9
Кости черепа	Тангенциальное	–	25	–
Кости черепа	Радиальное	–	–	97

Органическое вещество кости – оссеин – выдерживает нагрузку на растяжение 1,5 кг на 1 мм², на сжатие – 2,5 кг, прочность же сухожилий составляет 7 кг на 1 мм². Несмотря на значительную прочность, кость весьма пластичный орган и может перестраиваться на протяжении всей жизни человека.

Наличие в костях солей кальция делает кости менее «прозрачными» для лучей Рентгена, чем окружающие их мягкие ткани. Вследствие неодинакового строения костей, присутствия в них более или менее толстого слоя компактного коркового вещества, а внутри от него губчатого вещества, можно увидеть и различить кости на рентгенограммах.

Компактное вещество образует на рентгенограмме плотную «тень» в виде светлых полос большей или меньшей ширины, а губчатое – сетеподобный рисунок, на котором ячейки имеют вид темных пятен различных размеров.

1.1.2. Состав, строение и физические свойства зубов человека

Оптические свойства эмали и дентина зубов человека обусловлены их топографией и морфологическими особенностями. **Эмаль** покрывает всю поверхность коронки зуба и придает ему прозрачность и естественный блеск.

Эмаль постоянных зубов содержит 95...97 % неорганических веществ, 0,5...2 % органических веществ, до 3 % воды. Рассчитанные теоретически (на основе удельного веса компонентов) и определенные ме-

тодом микрорадиографического исследования, объемные соотношения составляющих следующие: в среднем 86...87 % минеральных веществ, 2 % органических и 6..12 % воды. Химический состав (соотношение элементов в эмали) зависит прежде всего от степени зрелости зуба, а также от геофизических и других условий жизни человека [2].

Издавна предполагалось, что главным элементом структуры минерализованных тканей является кальций-фосфорное соединение гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Основанием для этого заключения послужили данные о процентном содержании различных компонентов. Большую часть – 37...39 % массы всей эмали – составляет кальций, 17...19 % – фосфор. Величины Ca и P рассчитаны по массе золы. Кроме того, в эмали содержится около 20 микроэлементов, которые могут находиться в межкристаллических пространствах либо в соединении с органическими веществами. Более 1,0 мг/кг сухой массы занимают F, S, Zn, Sn; от 0,1 до 1,0 мг/кг – Ca, Zr, Mn, Cu, Se, Br, Sb, Ru, Ni, Mg, Cd; менее 0,1 мг/кг – Ti, V, Cs, Bi. Основные минеральные компоненты эмали – кальций и фосфор – содержатся в виде кристаллических апатитоподобных структур, которые относятся к гексагональной системе кристаллов.

Химический анализ показывает, что основные кристаллы зубной эмали – это частично замещенные гидроксипатиты, и их свойства в значительной степени зависят от наличия и положения OH-групп. Структурно они помещаются в каналы, образованные ионами Ca, и образуют так называемую связанную воду [2, 3].

Молодые кристаллы апатита в эмали чаще всего образуют ленты толщиной около 15 нм. Зрелые кристаллы гидроксипатита имеют размеры в среднем 160 нм в длину и 20 нм в ширину и образуют гексагонально-призматические структуры. В эмали объем кристалла в 200 раз больше, чем в дентине. Кроме призматической формы, имеются кристаллы в форме иглы, ланцета, балки, штанги. Плотные упакованные кристаллы образуют эмалевые призмы диаметром 2...10 мкм, и на поперечном срезе эмали отчетливо видно, что головка каждой предыдущей призмы вклинивается между отростками соседних (рис. 1.5).

Покрытый эмалью дентин составляет основную массу коронки и корня зуба. Зрелый дентин содержит 70...75 % неорганического вещества, 18 % органики и 10...12 % воды. Основные составные элементы неорганической части дентина – кальций и фосфор. От общей массы дентина кальций занимает 26,7 %, фосфор – 13,6 %. На рис. 1.6 можно видеть высокую однородность эмали (слева) и неоднородное строение дентина (справа).

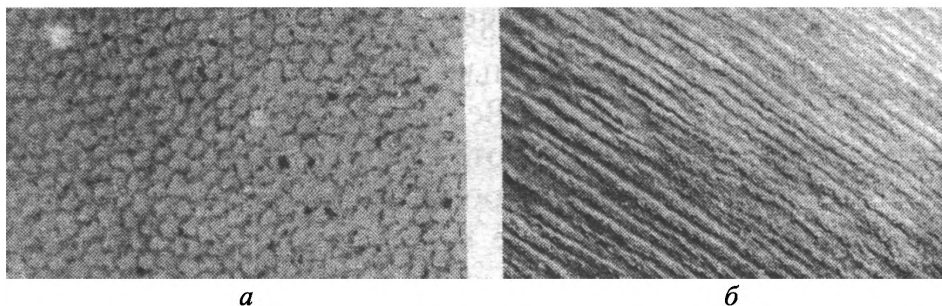
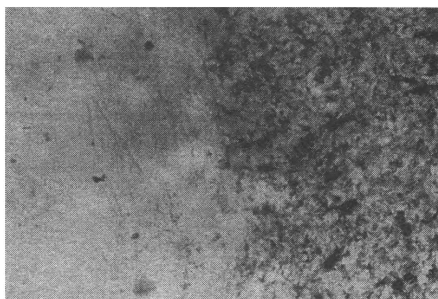


Рис. 1.5. Шлиф зуба поперечный (а) и по ходу эмалевых призм (б).

Метод интерференционного контраста. Увеличение – 2000.

Высокая плотность упаковки призм в эмали обеспечивает однородность структуры и ее прозрачность

Физические свойства. Наиболее важная, ведущая функция зуба – жевательная. Твердые ткани – эмаль и дентин – предназначены для откусывания, измельчения, растирания пищи. Их устойчивость к действию механических факторов обеспечивается особенностями состава и морфологии: строением и взаимным положением частиц. Элементы структуры эмали – это кристаллы, плотно упакованные в эмалевые призмы. Призмы собраны в пучки, которые изгибаются вдоль длинной оси. Это придает особую механическую устойчивость эмали.



*Рис. 1.6. Шлиф зуба в области эмалевого-дентинного соединения.
ТЭМ. Увеличение 1000*

Дентин имеет в своем составе значительное количество органики (до 20 %). Он менее хрупок, чем эмаль, и поэтому служит своеобразным амортизатором. Более того, истирание эмали в процессе жизнедеятельности компенсируется уплотнением дентина, который начинает обеспечивать функцию жевания. Жевательную функцию эмали можно описать прямыми или косвенными показателями. В первую очередь это микротвердость, которая снижается в зонах с пониженным содержанием кальция, фосфора, микроэлементов, особенно фтора. Увеличение их ко-

личества повышает прочность эмали и дентина. Эти показатели приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Микротвердость эмали и дентина натуральных зубов человека, МПа

Зубы	Поверхность	Середина	Глубокий слой
Резцы:			
эмаль	3730	3360	2970
дентин	560	690	540
Клык:			
эмаль	3940	3520	3020
дентин	580	750	550
Премоляры			
эмаль	3850	3420	2950
дентин	580	720	490
Моляры			
эмаль	3930	3400	3040
дентин	620	750	500

Самая высокая микротвердость отмечается в поверхностном слое эмали (до 4000 МПа), ниже – в средних (3500 МПа) и самая низкая – у эмалево-дентинного соединения (около 3000 МПа). В дентине наиболее высокий показатель микротвердости в средней зоне (750 МПа), наиболее низкий – в околопульпарной (500 МПа).

Устойчивость к истиранию исследуют, оценивая микрошероховатость после воздействия абразивными агентами.

Микротвердость эмали (3600...4000 МПа) требует аналогичного параметра композиционного материала. Низкая его твердость привела бы к истиранию пломбы, высокая – к изнашиванию зуба-антагониста, как это характерно для большинства керамических масс.

Устойчивость эмали к воздействию абразивных средств изучается методом оценки микрошероховатости поверхности после дозированного действия зубных щеток, паст, порошков. Обычно ее значение не превышает 2...5 мкм при стандартных исследованиях. Близкими показателями обладают композиционные материалы.

Показатели прочности эмали и дентина на скол, изгиб, сжатие, разрыв также служат для определения свойств создаваемых пломбирочных средств. Если прочность сцепления материала с дентином и эмалью ниже связи внутри тканей, то возможно образование трещин, которые нарушают краевое прилегание пломб. Прочность сцепления оценивается при помощи красителей, проникающих в микрощели, например, метиленового синего, или зондированием границы пломбы и зуба.

Известные химические свойства эмали требуют от композитов устойчивости к действию ротовой среды, в частности к значительным колебаниям pH на поверхности эмали под зубным налетом (от 7,0 до 4,0). Устойчивость к действию кислот препятствует развитию вторичного кариеса и выпадению пломбы [4].

Физические свойства зуба – цвет, блеск, прозрачность – зависят от естественной окраски и непрозрачности дентина, и от способности эмали поглощать, преломлять и отражать лучи света. Знания этих параметров послужили основой для разработки стандартных шкал естественных оттенков эмали – Vita, Chromascop, Эстедент-02 и др. (рис. 1.7). Цвет живого зуба может варьироваться от молочно-белого до голубоватого или желтоватого оттенка. Темнее бывает пришеечная область, наиболее светлая и прозрачная эмаль – ближе к режущему краю. В соответствии с этим и подбираются дентинные (непрозрачные) и эмалевые (прозрачные) оттенки пломбировочного материала. Набор оттенков не обязательно дает воспроизведение цвета естественных зубов. Очень часто имеются индивидуальные особенности, которые невозможно воспроизвести, используя только массы грунта, дентина и эмали.



Рис. 1.7. Цветовая стоматологическая шкала Chromascop фирмы Ivoclar

При различном освещении цвет естественной зубной эмали может быть различных оттенков – от голубовато-белого до желто-оранжевого. Эта игра цвета в режущей зоне может быть воспроизведена при использовании масс режущего края. Кроме того, естественные зубы обладают **опалесценцией**. Это явление рассеяния света в мутной среде, наблюдаемое, например при освещении большинства коллоидных растворов.

1.2. Классификация материалов, применяемых в травматологии и ортопедии

Проблемы поиска и создания новых медицинских материалов в настоящее время является актуальной задачей. Основные определения, термины, используемые в области медицинского материаловедения, предложены международными стандартами ISO и приняты ГОСТом Р 51148–98 [1].

Биоматериал (БМ) – это нежизнеспособный материал, предназначенный для контакта с живой тканью, для выполнения функций медицинского назначения. Биоматериал может быть биосовместимым и/или биodeградирующим.

Биосовместимость – это обеспечение желательной реакции живых тканей на нежизнеспособные материалы. Биосовместимыми материалами являются материалы, которые действуют или функционируют гармонично и согласованно при нахождении в контакте или внутри среды живого тела, не вызывая заболеваний или болезненных реакций. Биосовместимость – это не полное отсутствие токсичности или иных отрицательных свойств, а требование того, чтобы материал при имплантации вел себя адекватным образом, позволяющим выполнить поставленную задачу. Анализируя имеющуюся информацию, можно выделить основные свойства биосовместимости материалов:

- не вызывать местной воспалительной реакции;
- не оказывать токсического и аллергического действия на организм;
- не обладать канцерогенными действиями;
- не провоцировать развитие инфекции;
- сохранять функциональные свойства в течение предусмотренного срока эксплуатации.

Биodeградируемые материалы и устройства могут частично или полностью растворяться, поглощаться макрофагами, включаться в метаболические и биохимические процессы и/или заменяться живой тканью. Они могут находиться в организме в течение длительного периода времени, достаточного для выполнения своей функции, не вызывая в нем развития негативных реакций.

Для имплантатов костной ткани были предложены термины: **биотолерантные, биоинертные и биоактивные** материалы. На 2-й конференции по биоматериалам в 1992 г., прошедшей Честере, после всестороннего обсуждения были выбраны ряд новых определений и разъяснений по уже существующей терминологии, используемой для характеристики БМ.

Так, под **биоактивными материалами (БАМ)** подразумевают материалы, предназначенные для связывания их с биологическими системами с целью повышения эффективности лечения, образования или замещения любой ткани, органа или выполнения тех или иных функций организма. В настоящее время среди семейства БАМ выделяют 4 основные категории:

1-я Кальций фосфатная керамика;

2-я Стекло и стеклокерамика;

3-я Биоактивные полимеры;

4-я Биоактивные гели.

Одной из важнейших задач современного материаловедения является разработка керамических материалов разного функционального назначения для медицины, в т. ч. для имплантирования. *Биокерамика* – это керамика, пригодная для внедрения в биосистемы, которые восстанавливают и (или) улучшают функции человеческих тканей и органов. В зависимости от целей применения и места имплантирования имплантаты могут быть как биоинертными, так и биоактивными [5].

Биоактивная керамика – это керамика, обладающая ограниченной растворимостью в физиологических жидкостях и способная взаимодействовать с живой тканью. Наиболее типичным примером биокерамики являются материалы, в состав которых входят оксиды натрия, кальция, кремния, а также добавки различных фосфатов. Невысокая прочность этих материалов ограничивает их широкое применение в ортопедических протезах. Поэтому в качестве имплантатов чаще всего используют металлы с покрытиями из биостекол. К биоактивной керамике относится ресорбируемая керамика, которая выполняет функции, способствующие лечению, путем ионного обмена с живыми тканями. В состав новых материалов данного типа входят такие минералы, как фосфат кальция или гидроксиапатит, которые, медленно растворяясь, способствуют росту костных тканей.

Общей характеристикой всех биоактивных имплантатов, применяемых в травматологии и ортопедии, является образование **гидрокси-карбонат апатитового (ГКА)** слоя на их поверхности при имплантации. ГКА фаза эквивалентна по составу и структуре минеральной фазе кости. ГКА слой растет в виде поликристаллических агломератов. Коллагеновые фибриллы, протеогликаны и гликозаминогликаны включаются в их состав. За счет этого происходит связывание неорганической поверхности имплантата с органическими компонентами тканей. Таким образом, граница раздела между биоактивным имплантатом и костью почти идентична естественно возникающим границам раздела между костями, сухожилиями, связками, что обеспечивает оптимальную биомеханическую прочность связи.

По механизму образования апатитного слоя БАМ можно подразделить на три типа:

а) формирующие апатиты при собственной биodeградации (гидроксиапатит, β -трикальций фосфат);

б) при насыщении окружающей среды кальцийфосфатами и ионами силикона, выходящими из материала (покрытия, гели и полимеры);

в) абсорбции ионов кальция и фосфата из окружающих биологических жидкостей и тканей (стекло и стеклокерамика).

Биоактивность материала в травматологии и ортопедии является интегральным показателем и должна оцениваться в первую очередь с позиции его способности к процессам интеграции с окружающей тканью, с включением механизмов остеоиндукции и остеокондукции.

Остеоиндуктивные материалы самостоятельно стимулируют образование и рост костной ткани на поверхности имплантата.

Остеокондуктивные материалы способствуют адгезии и распространению костной ткани по поверхности имплантата.

Биоинертная керамика – это керамика, которая подвергается слабым изменениям или остается неизменной в течение длительного пребывания в организме человека. К биокерамике относятся имплантаты из оксида алюминия, диоксида титана.

Материалы, применяемые в стоматологии, условно подразделяют на основные, вспомогательные и клинические [6].

Основными называются материалы, из которых изготавливают зубные протезы, аппараты.

К основным материалам относятся:

- металлы и их сплавы;
- керамика (стоматологический фарфор и ситаллы);
- полимеры (базисные, облицовочные, эластичные, быстротвердеющие пластмассы);

- композиционные материалы;

- пломбировочные материалы.

Вспомогательными называются материалы, используемые на различных стадиях технологии протезов:

- оттисковые;
- моделировочные;
- формовочные;
- абразивные;
- полировочные;
- изоляционные;
- легкоплавкие сплавы;

- припои;
- флюсы;
- отбелы.

Клиническими называются материалы, которые врачи используют во время стоматологического приема:

- оттисковые материалы;
- пломбировочные материалы;
- воски и восковые композиции.

1.3. Основные требования, предъявляемые к стоматологическим материалам

К требованиям, предъявляемым к стоматологическим материалам, относят:

- **токсикологические** – отсутствие раздражающего, бластомогенного (т. е. способствующего образованию опухоли), токсико-аллергического действия;
- **гигиенические** – материалы не должны ухудшать гигиену полости рта;
- **физико-механические** – высокая прочность, износоустойчивость, линейно-объемное постоянство;
- **химические** – постоянство химического состава, антикоррозийные свойства;
- **эстетические** – возможность полной имитации тканей полости рта и лица, эффект естественности;
- **технологические** – простота и легкость обработки, приготовления, придания нужной формы и объема.

В связи с этим у материалов выделяют физико-механические, химические и технологические свойства.

1.4. Свойства материалов, применяемых в стоматологической практике

Наиболее распространенными понятиями и определениями свойств материалов являются следующие.

Прочность – это способность материала без разрушения сопротивляться действию внешних сил, вызывающих деформацию. Разрушение керамического материала происходит в результате одновременного воздействия на него напряжений, которые возникают под действием приложенной нагрузки, а также остаточных и локальных микронапряжений, которые обусловлены анизотропией свойств. Мерой прочности яв-

ляется предел прочности – максимальное напряжение, вызывающее разрушение материала под действием статической нагрузки. В зависимости от вида нагрузки различают предел прочности при растяжении, сжатии, изгибе, кручении, ударе. Измеряют прочность в мегапаскалях (МПа).

Упругость, или эластичность, – это способность материала восстанавливать свою форму после прекращения действия внешних сил, вызвавших изменение его формы (деформацию). Количественной мерой упругости является модуль упругости, МПа.

Пластичность – это свойство материала деформироваться без разрушения под действием внешних сил и сохранять новую форму после прекращения их действия (т. е. пластичность – это свойство, обратное упругости).

Деформацией называется изменение размеров и формы тела под действием приложенных к нему сил.

Деформация может быть упругой и пластической (остаточной). Упругая деформация исчезает после снятия нагрузки. Она не вызывает изменений структуры, объема и свойств материала. Пластическая деформация не устраняется после снятия нагрузки и изменяет структуру, объем и в некоторых случаях свойства материала.

Твердость – это сопротивление разрушению поверхностного слоя. Твердость является разновидностью прочности и определяет прочность поверхностного слоя при вдавливании, измеряется так же в МПа.

Вязкость (внутреннее трение) – это способность газов и жидкостей оказывать сопротивление действию внешних сил, вызывающих их течение. Единицы измерения вязкости – Па · с. Ударная вязкость – это работа, израсходованная на ударный излом образца.

Текучесть – это способность материала заполнять форму [6–8].

Вопросы для самоконтроля

1. Строение человеческого зуба. Эмаль, дентин. Основные кристаллические фазы, химический состав.
2. Перечислите и опишите основные физические свойства зубов человека.
3. Дайте краткую характеристику основных свойств материалов, которые применяют в стоматологии.
4. В чем основное отличие биоактивной и биоинертной керамики?
5. Какие основные требования предъявляют к стоматологическим материалам?

Глава 2

КЕРАМИЧЕСКИЕ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

2.1. Стоматологический фарфор

2.1.1. Общие понятия о стоматологическом фарфоре

Фарфор – это беспористая керамика на основе щелочных алюмосиликатов, обладающих мелкозернистой структурой, состоящей из изометрических кристаллов кварца, игольчатых кристаллов муллита и стекла. Количественно кристаллической фазы значительно больше, и это позволяет классифицировать фарфор как керамику. Фарфор обычно получают в результате обжига каолина, полевого шпата и кварца [9]. Отличительными признаками фарфора являются тонкий черепок, белый цвет, просвечиваемость, отсутствие открытой пористости, высокая прочность, термостойкость и устойчивость к химическим воздействиям, кроме плавиковой кислоты. Все эти признаки зависят от состава исходного сырья, соотношения компонентов и условий переработки. В зависимости от состава массы и температуры обжига различают твердый фарфор (температура обжига 1380...1420 °С) и мягкий фарфор (температура обжига ниже 1350 °С). В стоматологии применяют мягкий фриттованный полевошпатовый фарфор. В табл. 2.1 для сравнения приведены компонентные составы бытового и стоматологического фарфора.

Таблица 2.1

Содержание исходных компонентов в бытовых и стоматологических фарфоровых массах

Исходный компонент	Бытовой фарфор (твердый), %	Стоматологические фарфоровые массы, %
Полевой шпат	10...25	50...81
Кварц	14...35	15...30
Каолин	35...70	0...4
Пигменты	1	<1

Свойства фарфора зависят от многих факторов. Главные из них – химический состав компонентов, степень их измельчения (дисперсность), температура и продолжительность обжига. Фарфор относится к группе материалов, которые содержат глинистые вещества (слово «керамический» происходит от греч. «керамос» – горшечная глина). В этой смеси каолин как глинистый материал играет главную роль связующего

вещества, скрепляющего частицы наполнителя – кварца. Оба эти вещества образуют твердую основу фарфора, а его отдельные зерна цементируются во время обжига третьим элементом – полевым шпатом.

По химическому составу стоматологические фарфоровые массы стоят между твердым фарфором и обычным стеклом.

По своему назначению фарфоровые массы являются исходным материалом:

- для заводского изготовления стандартных искусственных зубов;
- заводского изготовления стандартных фарфоровых коронок и заготовок для фарфоровых вкладок;
- индивидуального изготовления фарфоровых коронок в условиях зуботехнической лаборатории;
- индивидуального изготовления вкладок в условиях зуботехнической лаборатории;
- облицовки цельнолитых каркасов металлических несъемных зубных протезов (коронки, мостовидных протезов) [6].

2.1.2. Характеристика компонентов фарфоровых масс

Традиционно для изготовления стоматологического фарфора применяют три основных компонента: каолин, кварц и полевые шпаты – калиевые или натриевые. На диаграммах состояния на рис. 2.1 пунктиром обозначены области составов, которые обычно применяют в мировой стоматологической практике [10].

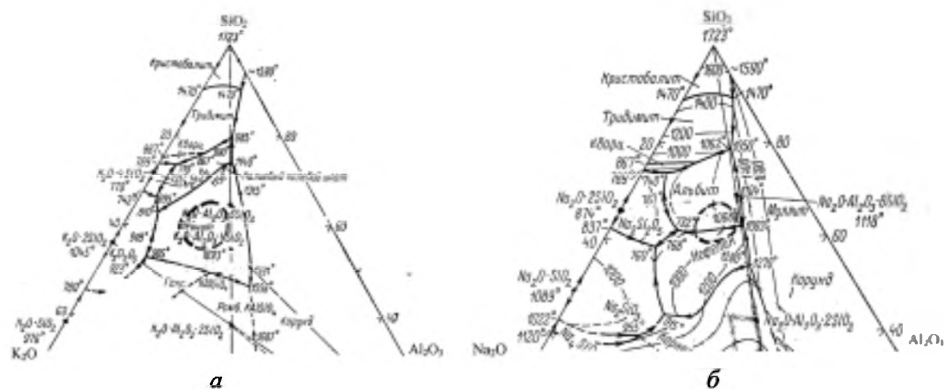


Рис. 2.1. Фрагменты диаграмм состояния $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (а), $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (б). Пунктиром обозначены области применяемых в стоматологии составов

Каолин – белая или светлоокрашенная глина, которой содержится в фарфоровой массе от 3 до 65 %. При этом, чем больше в смеси каолина,

тем меньше прозрачность и тем выше температура обжига фарфоровой массы. Основной частью каолина (99 %) является алюмосиликат – каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Температура его спекания равна 1350...1450 °С, температура плавления 1730...1830 °С. После обжига каолин приобретает прочность камня и поэтому увеличивает механическую прочность и термическую стойкость фарфора.

Полевой шпат – это безводные алюмосиликаты калия, натрия или кальция. Температура плавления его равна 1180...1200 °С. При плавлении полевой шпат превращается в вязкую аморфную стеклоподобную массу. Он обеспечивает образование стекловидной фазы, в которой растворяются другие компоненты (кварц, каолин). Стекловидные фазы придают пластичность массе во время обжига и связывают образовавшиеся кристаллические фазы. Полевой шпат создает блестящую глазурованную поверхность зубов после обжига. Чем больше в смеси полевого шпата (и кварца), тем прозрачнее готовая фарфоровая масса.

При обжиге фарфоровой массы полевой шпат как более легкоплавкий компонент понижает температуру плавления смеси. Поэтому его применяют в роли плавня (флюса). Содержание полевого шпата в фарфоровой смеси достигает 60...70 %. Применяют натриевый (альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и калиевый (ортоклаз, микроклин – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) полевые шпаты.

Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ плавится инконгруэнтно (с разложением) при температуре 1170 °С с образованием лейцита KAlSi_2O_6 и оксида кремния. При условии, что щелочной компонент представлен преимущественно калиевой составляющей при резком охлаждении расплава от температуры не ниже 1150 °С, материал будет представлять собой стеклофазу с распределенными в ней кристаллами лейцита. Однако при снижении температуры закалки или при повторных обжигах вероятна кристаллизация калиевого полевого шпата. В случае преобладания оксидно-натриевой составляющей возможна кристаллизация альбита и нефелина ($\text{Na}_3\text{K}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$). В реальных, более сложных составах при охлаждении расплава возможна кристаллизация трех и более фаз. Исследование термического поведения калиевого полевого шпата показало, что в образцах, изготовленных из тонкомолотого и уплотненного калиевого полевого шпата, при нагревании свыше 900 °С постепенно нарастает количество лейцита.

Кроме лейцита при температуре свыше 1000 °С фиксируется ортоклаз и кварц. Обратимые полиморфные превращения кварц – кристобалит при температуре закрепления фарфорового слоя на коронке могут являться причиной появления скрытых микротрещин, которые впоследствии ведут к деформации тонкого керамического покрытия. Поэтому

при приготовлении шихт надо учесть необходимость связывания свободного кварца. Для этой цели и для снижения температуры плавления, в состав шихты вводятся соли щелочных металлов в виде фторидов и карбонатов, соединения бария, оксид бора. Фториды вводятся в стекольные массы для изменения их микроструктуры. Ионы цинка придают зуботехническому фарфору необходимую мелкокристаллическую структуру, а ионы бария способствуют лучшему сцеплению слоев зуба друг с другом.

Кварц (SiO_2) – это минерал, ангидрид кремниевой кислоты. Кварц тугоплавок, температура его плавления составляет 1710°C . Он упрочняет керамическое изделие, придает ему большую твердость и химическую стойкость. Кварц уменьшает усадку и снимает хрупкость изделия. Твердость кварца по шкале Мооса равна 7. В процессе обжига кварц (кремнезем) увеличивает вязкость расплавленного полевого шпата. В состав фарфоровой массы для изготовления зубов кварц вводят в количестве 25...32 % [11].

Красители окрашивают фарфоровые массы в различные цвета, свойственные естественным зубам. Обычно красителями являются оксиды металлов.

2.1.3. Основные свойства стоматологического фарфора

По физическим свойствам стоматологические фарфоры близки к стеклам, структура их изотропна. Они представляют собой переохлажденные жидкости и вследствие высокой вязкости могут сохранять стеклообразное изотропное состояние при охлаждении без заметной кристаллизации неопределенно долго.

Стоматологические фарфоры могут переходить при размягчении или отвердении из твердого в жидкое состояние (и обратно) без образования новой фазы.

Стекла не имеют собственной температуры плавления, а характеризуются интервалом размягчения. Фарфор образуется в результате сложного физико-химического процесса взаимодействия компонентов фарфоровой массы при высокой температуре. При температуре $1100...1300^\circ\text{C}$ калиевый шпат превращается в калиевое полевошпатное стекло. Каолин и кварц имеют более высокую температуру плавления, чем полевой шпат. Однако в расплаве полевошпатного стекла каолин и кварц взаимодействуют со стеклом. При этом каолин образует игольчатые кристаллы муллита, пронизывающие всю массу фарфора. Частицы кварца оплавляются, теряют игольчатую форму, и небольшое их количество переходит в расплав стекла.

Многочисленными микроскопическими исследованиями установлены следующие **основные структурные элементы фарфора**:

- 1) стекловидная изотропная масса, состоящая из полевошпатного стекла с различной степенью насыщения (Al_2O_3 ; SiO_2);
- 2) не растворившиеся в стекле оплавленные частицы кварца;
- 3) кристаллы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, распределенные в расплаве кремнеземполевошпатного стекла;
- 4) поры.

Стекловидная изотропная масса в современных стоматологических фарфорах составляет их основную массу. Она определяет его качество и свойства. Количество стеклофазы возрастает при повышении температуры плавления и увеличении времени плавки. Соотношение кристаллической и стекловидной фаз определяет физические свойства фарфора. Содержание стеклофазы в фарфоровых массах обеспечивает их блеск и прозрачность. Очень высокая температура обжига приводит к появлению на поверхности изделия мелких пузырьков. При чрезмерном увеличении количества стеклофазы прочность фарфора уменьшается.

Не растворившиеся в полевошпатном стекле частицы кварца вместе с кристаллами муллита и глинозема образуют скелет фарфора. Важным фактором в строении фарфора являются поры. Наибольшую пористость (35...45 %) материал имеет перед началом спекания. По мере образования стекловидной фазы пористость снижается. При этом повышается плотность материала и сокращаются размеры изделия. Полному уничтожению пор мешают заключенные в них пузырьки газов, которые образуются в результате физико-химического взаимодействия отдельных компонентов массы. Высокая вязкость полевошпатного стекла мешает удалению газовых пузырьков из фарфорового материала, поэтому в нем присутствует большое количество закрытых пор.

Современный стоматологический фарфор по температуре обжига классифицируется как тугоплавкий (1300...1370 °C), среднеплавкий (1090...1260 °C) и низкоплавкий (870...1065 °C) [6]. Примерный состав компонентов фарфора приведен в табл. 2.2.

Тугоплавкий фарфор обычно используется для фабричного изготовления искусственных зубов в съемных протезах.

Таблица 2.2

Состав тугоплавкого, среднеплавкого и низкоплавкого фарфора

Фарфор	Компоненты фарфора, %		
	Полевой шпат	Кварц	Каолин
Тугоплавкий	60	15	28
Среднеплавкий	61	29	10
Низкоплавкий	81	12	4

Среднеплавкие и низкоплавкие фарфору применяются для изготовления коронок, вкладок и мостовидных протезов. Использование низкоплавких и среднеплавких фарфоров позволило применять печи для обжига с никромовыми и другими нагревателями.

Огнеупорностью называют свойство материалов противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность – это физическое понятие, а не техническая константа материала; огнеупорность не следует смешивать с температурой плавления. Огнеупорность материала – это температура деформации образца – пироскопа определенных размеров при известных условиях нагревания. Пироскоп представляет собой трехгранный усеченный конус высотой 30 мм со стороной нижнего основания 8 мм, верхнего 2 мм. Из испытываемого материала изготавливается образец таких же размеров. Огнеупорность материала обозначают номером того пироскопа, который деформируется (падает) при данной температуре нагрева. Если испытываемый образец деформируется в интервале температур падения двух смежных пироскопов, то его огнеупорность обозначают двумя номерами, написанными последовательно. В скобках указывают температуру падения пироскопа. Во время испытания подставку с образцами осторожно помещают в центр жарового пространства печи на высоту середины зоны наивысшей температуры. Температура в печи при этом должна быть не выше 1000 °С. Затем включают устройство для вращения подставки и поднимают температуру. Падение пироскопа определяют в тот момент, когда он наклонится и коснется вершиной подставки.

При изготовлении коронок, вкладок, мостовидных протезов фарфоровый порошок смешивают с дистиллированной водой до консистенции густой кашицы. Фарфоровую суспензию наносят на матрицу из платиновой фольги, или на огнеупорную модель для приготовления вкладок, или непосредственно на металл при облицовке фарфором металлических несъемных протезов. Суспензию тщательно конденсируют, избыток воды удаляют фильтровальной бумагой. После этого изделие устанавливают на керамический поднос и подсушивают во входном отверстии вакуумной печи. Затем протез ставят в печь и обжигают согласно режиму, который рекомендует изготовитель фарфорового материала. При изготовлении металлокерамических коронок для достижения необходимого косметического эффекта керамическое покрытие наносят, как минимум, тремя слоями, различными по своему химическому составу (рис. 2.2), формируют грунт, дентин и эмаль искусственного зуба по аналогии с натуральными зубами. Свойства получаемых покрытий приведены в табл. 2.3.

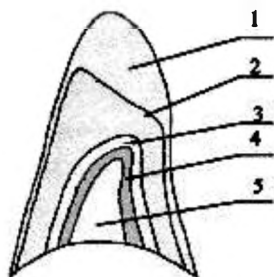


Рис. 2.2. Остаток зуба с надетой на него металлокерамической коронкой:

1 – эмаль; 2 – дентин; 3 – грунт;
4 – металлическая коронка; 5 – остаток зуба

Таблица 2.3

*Требования к физическим и химическим свойствам керамики
для металлокерамических протезов по международным стандартам*

Свойства	Требования к слоям		
	грунт	дентин	эмаль
Объемная усадка при обжиге, %	40	40	40
Линейная усадка при обжиге, %	16	16	16
Прочность при изгибе, МПа	50	50	50
Сопротивление пиропластической текучести:			
изменение высоты через 2 мин, %	0...4	2...8	2...8
изменение высоты через 16 мин, %	0...4	10...19	10...19
Химическая растворимость: (потеря массы, %)	–	0,05	0,05
Сопротивление окрашиванию: появление видимых пятен на любой поверхности	0	0	0
Количество пор диаметром более 30 мкм на 1 мм ²	не более 16		

Оптические свойства фарфора – это одно из главных достоинств искусственных зубов. Коронка естественного зуба просвечивает, но не прозрачна, как стекло. Это объясняется тем, что наряду с абсорбцией света прозрачность выражается соотношением диффузно рассеянного и проходящего света. Световые волны разной длины, попадая на поверхность зуба, поглощаются, отражаются и преломляются. Короткие волны (менее 400 нм) отражаются от эмали режущего края зуба, создавая голубоватый оттенок. Длинные волны, проходя через срединную часть зуба, содержащую основную массу твердых тканей, отражаясь и преломляясь, образуют множество цветовых оттенков от желто-оранжевого до голубого. В пришеечной части эмаль резко утончается. Этот участок имеет цвет от желто-оранжевого до коричневого [2, 4, 6].

Стоматологический фарфор также является гетерогенным по структуре материалом. При правильном соотношении между стеклофазой и замутнителями фарфора его оптические качества очень близки к натуральным. Но этому мешает большое количество воздушных пор и замутняющее действие кристаллов. Уменьшение кристаллических включений приводит к повышению деформаций изделия во время об-

жиги и понижению прочности фарфора. Такой путь повышения прозрачности имеет определенный предел.

Второй путь увеличения прозрачности стоматологического фарфора заключается в уменьшении размера и количества газовых пор. До обжига суммарный объем воздушных включений сконденсированной фарфоровой суспензии составляет 20...45 %.

Существует 4 способа уменьшения газовых пор:

1) обжиг фарфора в вакууме. При этом способе воздух удаляется раньше, чем он успеет задержаться в расплавленной массе;

2) обжиг фарфора в диффузном газе (водород, гелий), когда обычную атмосферу печи заполняют способным к диффузии газом; во время обжига воздух выходит из промежутков и щелей фарфора (метод не пригоден на практике);

3) обжиг фарфора под давлением 10 атм. Если расплавленный фарфор охлаждать под давлением, то воздушные пузырьки могут уменьшаться в объеме, и их светопреломляющее воздействие значительно ослабевает. Давление поддерживают до полного охлаждения фарфора. Этот способ еще применяют на некоторых заводах для производства искусственных зубов. Недостаток метода состоит в невозможности повторного разогрева и глазурирования под атмосферным давлением, т. к. пузырьки газа восстанавливаются до первоначальных размеров;

4) при атмосферном обжиге для повышения прозрачности фарфора используется крупнозернистый материал. При обжиге такого фарфора образуются более крупные поры, но количество их намного меньше, чем у мелкозернистых материалов.

Из указанных выше четырех способов наибольшее распространение получил вакуумный обжиг, который применяется в настоящее время как для изготовления протезов в зуботехнических лабораториях, так и на заводах при производстве искусственных зубов. Фарфор, который обжигают в вакууме, имеет в 60 раз меньше пор, чем при атмосферном обжиге.

При обжиге фарфоровых масс усадка составляет 20...40 %. Причинами такой усадки являются:

- недостаточное уплотнение (конденсация) частичек керамической массы;
- испарение жидкости, введенной при приготовлении фарфоровой суспензии;
- выгорание органических добавок (декстрин, сахар, крахмал, анилиновые красители).

Большое практическое значение имеет направление усадки. Усадка может быть:

- в направлении большего тепла;
- в направлении силы тяжести;
- в направлении большей массы.

В первом и втором случаях усадка незначительна, т. к. в современных печах гарантировано равномерное распределение тепла, а сила тяжести невелика. Усадка в направлении больших масс значительно выше. Масса в расплаве из-за поверхностного натяжения и связи между частицами стремится принять форму капли. При этом она подтягивается от периферических участков (т. е. от шейки коронки, например) к центральной части коронки (к большей массе фарфора), и это может привести к появлению щели между искусственной фарфоровой коронкой и уступом модели препарированного зуба.

Прочность фарфора зависит от рецептуры (состава компонентов) фарфоровой массы и технологии производства. Основными показателями прочности фарфора являются:

- прочность при сжатии ($4600 \dots 8000 \text{ кг/см}^2$);
- прочность при изгибе ($447 \dots 625 \text{ кг/см}^2$).

Технологические условия, которые существенно влияют на прочностные показатели:

• необходимое уплотнение материала, т. е. конденсация частичек фарфора;

- хорошее просушивание массы перед обжигом;
- оптимальное (как правило, не более 3–4) количество обжигов;
- проведение обжига при адекватной для данной массы температуре;
- время обжига;
- способ применения вакуума при обжиге;
- глазурование поверхности протеза.

Большое влияние на прочность оказывает метод конденсации.

Существует 4 метода конденсации:

- электрохимической вибрацией;
- колонковой кистью;
- методом гравитации (без конденсации);
- рифленным инструментом.

Большинство исследователей считает, что наилучшего уплотнения фарфоровой массы можно достигнуть рифленным инструментом с последующим применением давления фильтровальной бумагой при отсасывании жидкости.

Кроме того, необходимо учитывать следующее:

- 1) начало обжига должно совпадать с началом разряжения атмосферы рабочей камеры печи;
- 2) при достижении оптимальной температуры обжига в печи должен быть достигнут полный вакуум;
- 3) увеличение количества обжигов снижает прочность фарфора из-за увеличения количества стеклофазы;
- 4) обжиг при температуре, превышающей оптимальную, уменьшает прочность из-за чрезмерного увеличения стеклофазы;
- 5) обжиг при температуре ниже оптимальной для данной массы снижает прочность из-за недостатка стеклофазы;
- 6) время обжига в вакууме при достижении оптимальной температуры обжига не более 2 мин (при увеличении времени выдержки под вакуумом даже при оптимальной температуре прочность фарфора уменьшается) [6].

2.1.4. Пути повышения прочности стоматологического фарфора

Лучшие сорта стоматологического фарфора при соблюдении оптимальных режимов изготовления изделий имеют прочность при изгибе 600...700 кг/см² [18]. Подобная прочность стоматологического материала является недостаточной. Поэтому условно можно выделить два основных направления поиска путей повышения прочности фарфора:

- 1) за счет новых технологий обжига, включая и разработку соответствующего оборудования и инструментария;
- 2) изменения рецептуры фарфоровой массы.

Так, например, введение в стекло или фарфор кристаллических частичек высокой прочности и эластичности, которые имеют одинаковый коэффициент термического расширения со стеклом или фарфором, приводит к значительному повышению прочности. При этом ее увеличение происходит пропорционально росту кристаллической фазы. Кварц добавляют в фарфор как усилитель кристаллической фазы. Частички кварца хорошо соединяются со стеклом основного вещества, но коэффициент термического расширения у них разный. При охлаждении вокруг кристаллов кварца возникают зоны напряжения, которые хорошо видны под поляризационным микроскопом. Трещины в фарфоре, который был усилен кварцем, проходят по зонам напряжения, минуя кристаллы.

Добавление частичек оксида алюминия к некоторым сортам фарфора, т. е. использование глиноземного (алюмооксидного) фарфора, приводит к увеличению механической прочности сплавленного оксида

алюминия в 7 раз. Температура плавления оксида алюминия равна 2000 °С. Температура обжига алюмооксидного фарфора составляет 1650...1750 °С. Снижение температуры обжига достигается введением в оксид алюминия других минеральных веществ.

Так, глиноземный фарфор содержит 60 % стоматологического фарфора и 40 % оксида алюминия, что позволило снизить температуру обжига до 1050 °С, а прочность при этом увеличилась вдвое. Поскольку оксид алюминия и стоматологический фарфор имеют одинаковый коэффициент термического расширения, трещина в алюмооксидном фарфоре распространяется как через стеклянную, так и через кристаллическую фазу. Кристаллы являются потенциальными «тормозами растрескивания» [13].

2.2. Тугоплавкие керамические материалы конструкционного и биомедицинского назначения

В этом разделе на примере диоксида циркония рассматриваются активно разрабатываемые в настоящее время материалы для бескаркасной биомедицинской керамики.

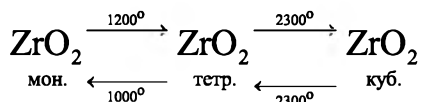
2.2.1. Общие сведения о керамических материалах и свойствах диоксида циркония

Керамические материалы конструкционного и биомедицинского назначения на основе тетрагональной модификации диоксида циркония привлекают особое внимание благодаря механическим свойствам, которые обусловлены фазовым превращением диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную модификацию. Микроструктура и, следовательно, свойства керамических материалов на основе ZrO_2 зависят от характеристик исходных порошков.

Диоксид циркония, используемый для изготовления технической керамики, является искусственным материалом. Его выпускают в виде порошка трех типов с различной степенью чистоты: технический содержит не менее 97,5 % ZrO_2 совместно с HfO_2 , чистый – 99,5 % ZrO_2 , включая 1,5...2 % HfO_2 , особо чистый не содержит примесей HfO_2 .

Диоксид циркония характеризуется высокой (2700 °С) температурой плавления. При температуре выше 500 °С является ионным проводником. Керамика из диоксида циркония хорошо механически обрабатывается до высокой чистоты поверхности, обладает более низким коэффициентом трения по сравнению с металлами. Диоксид циркония обладает также высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам (кроме H_2SO_4 , HF), расплавам щелочей, стекол и металлов. Особенно-

стью диоксида циркония является наличие обратимых полиморфных превращений. Диоксид циркония существует в трех модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической:



До 1200 °С – устойчивая моноклинная модификация. Выше 1200 °С моноклинная форма ZrO_2 переходит в тетрагональную, при этом происходит объемное сжатие на 7,7 %. При охлаждении до температуры около 1000 °С совершается обратный переход из тетрагональной в моноклинную форму, но уже с объемным расширением на 7,7 %. Кривая термического расширения диоксида циркония, как можно увидеть на рис. 2.3, представляет собой петлю гистерезиса.

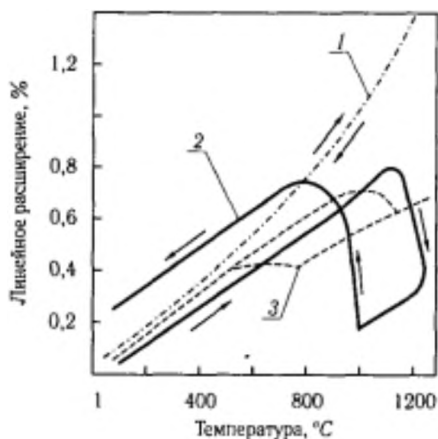


Рис. 2.3. Термическое расширение диоксида циркония моноклинного нестабилизированного (1), стабилизированного (2) и полностью стабилизированного (3). Стрелками отмечено направление процесса нагревания и охлаждения

Для сравнения приведены кривые расширения – сжатия частично-го и полностью стабилизированного ZrO_2 . Пользуясь dilatометрическим методом, можно ориентировочно определить степень полиморфного превращения.

Кубический ZrO_2 образуется при 2300 °С без заметных объемных изменений и является также обратимой формой. Обратное превращение в тетрагональный происходит в окислительной среде при той же температуре. В технологии технической керамики этот переход практически значения не имеет.

Для предотвращения перехода тетрагонального ZrO_2 в моноклинную форму используют прием стабилизации диоксида циркония. Сущность его состоит в том, что введением в моноклинную форму ZrO_2 добавок некоторых оксидов двух- и трехвалентных элементов образуют твердый раствор замещения введенного оксида добавки в ZrO_2 . Вводимую добавку называют стабилизатором. Твердые растворы образуют оксиды, у которых ионный радиус катионов близок к ионному радиусу (0,087 нм) иона циркония. Вторым условием образования твердого раствора является близость типов кристаллической решетки $\beta = ZrO_2$ и оксида добавки, т. е. она должна быть кубической. Наибольшее применение в настоящее время имеют CaO и Y_2O_3 ; ионные радиусы $Ca^{2+} - 0,106$ нм, $Y^{3+} - 0,097$ нм. Стабилизированный ZrO_2 , представляющий уже твердый раствор оксида-стабилизатора и имеющий кубическую форму, было принято называть кубическим, или псевдокубическим. Однако с момента открытия высокотемпературной, действительно кубической формы ZrO_2 это обстоятельство следует учитывать.

Установлено, что кроме трех модификационных форм в соответствии с диаграммой состояния ZrO_2 тетрагональная и кубическая формы могут существовать и при более низких температурах. Высокотемпературные β , γ – формы ZrO_2 , существующие в термодинамически несвойственном им интервале пониженных температур, получили название низкотемпературных, или метастабильных, форм ZrO_2 . В такой метастабильной форме, в частности, существуют тетрагональная форма ZrO_2 при температуре до 700 °С, кубическая – до 2000 °С. Метастабильные формы образуются также при переходе ZrO_2 из аморфного состояния в кристаллическое. Аморфный диоксид циркония как промежуточная фаза образуется при термическом разложении гидроксидов, различных солей, получаемых методами химического соосаждения.

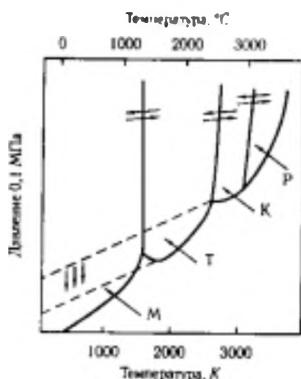
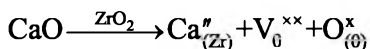


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма ZrO_2 :

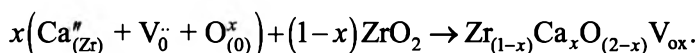
K – кубическая; T – тетрагональная; M – моноклинная; P – расплав

Наибольшее значение для технологии имеет метастабильная тетрагональная форма ZrO_2 . Введение добавки Y_2O_3 в количестве 2...3 мас. % сохраняет существование тетрагональной формы ZrO_2 с размером кристаллов около 1 мкм (рис. 2.4). Этому способствует размер частиц ZrO_2 .

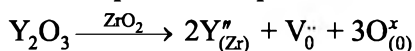
Введение добавок оксидов-стабилизаторов способствует образованию дефектов в твердых кубических растворах стабилизированного диоксида циркония



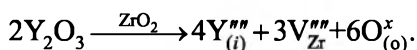
а в твердом растворе происходит реакция



При повышенных температурах, когда происходит спекание, появляется возможность такой реакции образования дефектов



и при температурах спекания



Тонкодисперсная фаза метастабильного ZrO_2 может значительно упрочнить многие виды оксидной керамики из $\alpha - Al_2O_3$, $\beta - Al_2O_3$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$ и др.

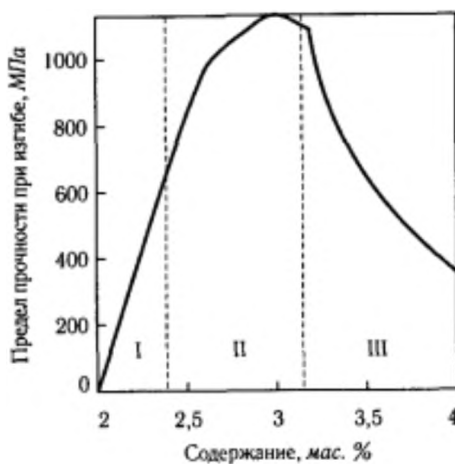


Рис. 2.5. Влияние содержания оксида иттрия на прочность и фазовый состав керамики из ZrO_2 : тетрагонально-моноклинные (I), тетрагональные (II) и тетрагонально-кубические (III) твердые растворы

Считается, что упрочнение бадделеитовой керамики в присутствии метастабильной фазы ZrO_2 происходит в результате так называемого мартенситного тетрагонально-моноклинного превращения, подобного переходу в сталях аустенита в мартенсит (рис. 2.5, 2.6).

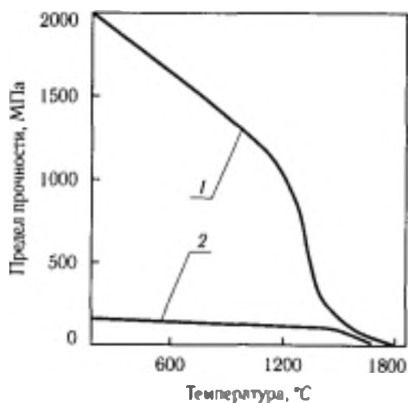


Рис. 2.6. Зависимость прочности плотной керамики из стабилизированного диоксида циркония от температуры при сжатии (1) и изгибе (2)

Бадделеитовые изделия сохраняют высокие прочностные свойства лишь до температур около 700 °C, после чего прочность снижается и становится обычной для этой керамики.

Практически кубический твердый раствор диоксида циркония, то есть его стабилизированная тетрагональная форма, может быть получена различными способами.

1. Порошок моноклинного ZrO_2 тщательно смешивают с добавкой-стабилизатором, например CaO , Y_2O_3 , и обжигают при 1700...1750 °C. Для полной стабилизации необходимо вводить 10 % CaO или 8 % Y_2O_3 . Избыток стабилизатора приводит к ухудшению свойств, так как образуются соединения CaO и Y_2O_3 с ZrO_2 , ухудшающие свойства керамики. Этот способ является традиционным.

2. Подвергают термической обработке совместно осажденные гидроксиды или соли ZrO_2 и стабилизатора. Этот способ пригоден для получения весьма тонкодисперсных и неагрегированных порошков.

3. Стабилизированный ZrO_2 может быть получен также путем плавления порошков моноклинного диоксида циркония и стабилизатора в дуговых печах или холодном тигле. Охлажденный раствор измельчают до необходимой дисперсности.

Кубические твердые растворы диоксида циркония под влиянием длительного нагревания при высоких температурах склонны к распаду на моноклинную форму ZrO_2 и стабилизатор или соответствующий

цирконат. Этот процесс назван дестабилизацией ZrO_2 . Степень дестабилизации зависит от количества введенного стабилизатора, температуры и условий эксплуатации изделия. При недостатке стабилизатора дестабилизация ускоряется.

Изделия из ZrO_2 изготавливают общепринятыми способами. Стабилизированный ZrO_2 измельчают до нужной дисперсности, очищают его отмывкой кислотой, если он был загрязнен при помоле, и подготавливают соответствующую массу для изготовления изделий.

Формование изделий производят методами прессования, протяжки, горячего литья под давлением. Шликерное литье производят в кислой среде. Изделия обжигают при температуре $1700...1750\text{ }^{\circ}\text{C}$, устанавливая их на мелкозернистую подсыпку из ZrO_2 , так как диоксид циркония активно реагирует с большинством других оксидов, особенно с Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 .

Изделия из диоксида циркония обладают рядом специфических свойств: своеобразными электрофизическими параметрами, низкой теплопроводностью, высокой химической стойкостью.

Прочность изготовленной по традиционной технологии керамики из ZrO_2 по сравнению с прочностью других оксидов невелика. Вместе с тем работами последних лет показано, что керамика из частично стабилизированного диоксида циркония обладает весьма высокой механической прочностью, достигающей до 1500 МПа при испытаниях на изгиб. Прочность керамики с ростом пористости резко снижается (рис. 2.7). Модуль упругости плотной керамики при нормальной температуре составляет 200 ГПа , при $1300...1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ снижается до 100 ГПа , а при $1500...1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ еще в 2 раза.

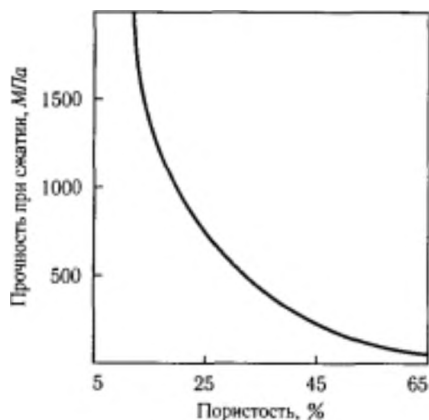


Рис. 2.7. Зависимость прочности керамики из ZrO_2 от ее пористости при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ползучесть керамики из ZrO_2 зависит от многих факторов: степени стабилизации, вида стабилизатора, температуры, плотности, приложенного напряжения, длительности нахождения при высокой температуре, газовой среды, наличия примесей в ZrO_2 . По сравнению с ползучестью керамики из других оксидов она невелика.

Теплота образования ZrO_2 равна 1,08 МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой.

Теплопроводность керамики из ZrO_2 значительно ниже, чем у всех других оксидных материалов, что позволяет использовать ее для высокотемпературной изоляции, например в адиабатном двигателе. С повышением температуры теплопроводность всех оксидных материалов (Al_2O_3 , MgO , BeO и др.) снижается, а теплопроводность ZrO_2 остается постоянной с незначительной тенденцией к возрастанию.

ТКЛР ZrO_2 сравнительно высок и при нормальной температуре составляет около $(5...6) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$.

Низкая теплопроводность и сравнительно высокий ТКЛР обуславливают низкую термостойкость бадделеитовых изделий, которая может быть значительно повышена, если в состав масс ввести 10...15 % моноклинного ZrO_2 , обладающего более низким ТКЛР. При этом благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разным термическим расширением, образуются микротрещины, способствующие торможению распространяющейся трещины при действии градиента температуры. Повышенной термостойкостью обладают также изделия, изготовленные из электроплавленного диоксида циркония.

Керамика из ZrO_2 обладает очень высокой температурой начала деформации под нагрузкой. У изделий полностью спекшихся, изготовленных из особо чистой ZrO_2 , эта температура составляет 2400...2450 °С, а из технического оксида – примерно 2200 °С.

Особенностью керамики из диоксида циркония является ее высокая электрическая проводимость, особенно при повышенной температуре. В отличие от других оксидов (Al_2O_3 , MgO и др.) керамика из ZrO_2 не является изолятором. Твердые растворы диоксида циркония со стабилизирующими оксидами RO и R_2O_3 обладают кислородно-анионной проводимостью благодаря образованию кислородных вакансий при замещении ионов Zr^{4+} ионами R^{2+} и R^{3+} . Электрическая проводимость растет по мере нарушения стехиометрии при повышении температуры. При недостатке стабилизатора наблюдается отклонение от линейной зависимости. В результате обратимого перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ -форм ZrO_2 образуется петля гистерезиса, так как электрическая проводимость этих фаз несколько отличается. При повышении содержания стабилизатора зависимость изменения электрической проводимости становится линейной.

Пользуясь измерением электрической проводимости, можно установить необходимое количество стабилизатора. Подобная зависимость наблюдается у бадделеитовой керамики, стабилизированной различными оксидами (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 и др.).

Наибольшая проводимость, равная $4 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$, достигнута при стабилизации ZrO_2 оксидом скандия Sc_2O_3 . Проводимость снижается при повышении содержания примесей и при явлениях дестабилизации.

Применение бадделеитовой керамики связано с реализацией специфических свойств ZrO_2 – высокой температуры плавления, химической стойкости, высокой механической прочности, повышенной электрической проводимости при повышенных температурах [14].

2.2.2. Использование ZrO_2 в стоматологии

Трансформационно-упрочненные изделия на основе ZrO_2 обладают повышенной прочностью вследствие частичного полиморфного перехода части материала из тетрагональной фазы в моноклинную. Для получения таких изделий необходимы субмикронные порошки с максимальным содержанием тетрагональной фазы. Стабилизация тетрагональной модификации достигается путем введения добавок оксидов, образующих с ZrO_2 твердые растворы замещения. При трансформационном упрочнении керамики стабильность тетрагональной фазы в исходных порошках обеспечивается максимальными размерами зерен и количеством стабилизирующей добавки, что облегчает тетрагонально-моноклинное превращение после спекания изделий [14].

С открытием трансформационного упрочнения ЧСДЦ направление решения проблем в области получения прочных и особопрочных керамических материалов существенно изменилось. Большинство передовых стран стали (примерно с 1978 г.) заниматься технологией изготовления изделий из ЧСДЦ, изучением их свойств и возможных областей применения. Кроме ЧСДЦ широко используют керамические материалы системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, в которых диоксид циркония находится в тетрагональной модификации (стабилизатор – 3 % оксида иттрия, молярное содержание).

Прочность на изгиб керамики из ЧСДЦ колеблется в широких пределах – от 500 до 2500 МПа в зависимости от технологии получения порошков, методов формования и режима спекания изделий. Наибольшие значения предела прочности при изгибе (до 2000...2500 МПа) и трещиностойкости (более $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) достигнуты при спекании заготовок из ультрадисперсных порошков методом горячего изостатического прессования (горячее изостатическое прессование, заключающееся в термиче-

ской обработке материалов при температурах до 2000 °С и всестороннем давлении инертного газа (как правило аргона) до 2000 атм, используется при создании новых материалов и изделий XXI века, для управления микроструктурой и устранения макро- и микрополостей, что значительно улучшает комплекс физико-химических свойств формируемых материалов и изделий. Спектр газостатируемых материалов включает керамику, стекло, металлы, композиционные материалы и др., используемые от космической техники до медицины. Считается, что с использованием обычного спекания можно достичь прочности 800...100 МПа [15].

Достоинствами керамических материалов на основе ЧСДЦ помимо высокой прочности и трещиностойкости являются значительная твердость, стойкость к износу, низкий коэффициент трения в сочетании с металлами, возможность получения очень высокой чистоты поверхности (R_z до 0,01 мкм). Из этой керамики изготавливают разнообразные нитеводители в фильеры, режущий и сверлильный инструменты для обработки металлов и древесины, медицинский инструмент, подшипники, пары трения, детали автомобилей, износостойкие изделия любого назначения, изделия с разнообразной пористостью и высокой прочностью и др. Недостатками керамики из ЧСДЦ считают возможное уменьшение ее прочности в ходе длительных нагревов при температуре 250...350 °С, особенно в условиях повышенной влажности из-за вымывания оксида иттрия, а также снижение прочности при повышенных температурах (до 1000 °С) более чем на 60 %.

К зуботехническому материалу для изготовления несъемных ортопедических конструкций предъявляются многочисленные требования. В первую очередь, такие материалы должны обладать, по возможности, высокой химической стабильностью, чтобы не оказывать неблагоприятного влияния ни на прилежащие ткани пародонта, ни на состояние организма в целом. В то же время материал должен характеризоваться высокими показателями механической прочности, особенно в отделах, подвергающихся максимальной окклюзионной нагрузке. Механическая прочность определяется такими параметрами, как прочность на изгиб, трещиностойкость и структурная прочность. Желательной характеристикой является также низкая теплопроводность, и, наконец, не последним свойством можно считать «белый» цвет материала, сходство с цветовыми характеристиками естественных тканей зуба.

Высокотехнологичная керамика на основе оксида циркония, которая используется в стоматологии с 1993, похоже, объединяет все эти качества, максимально соответствуя запросам как врача-стоматолога, так и пациента. Керамика давно привлекла внимание врачей-стоматологов благодаря своим совершенным эстетическим характеристикам. Биосо-

вместимость керамики по сравнению с металлами многократно выше. Благодаря высокой химической стабильности и нерастворимости спекаемые керамические массы считаются максимально приемлемым материалом в стоматологии. Многочисленные благоприятные клинические результаты подтверждаются гистологически: показано, например, что после двухмесячного контакта с высокоглазурованной керамикой в слизистой оболочке полости рта не выявлено каких-либо патологических изменений, тогда как золотые сплавы высокой пробы в прямом контакте со здоровой слизистой оболочкой полости рта вызывали определяемые гистологические изменения в поверхностных слоях эпителия.

За последние годы совершенствование керамических систем, применяемых в несъемном протезировании, происходило стремительными темпами. Целью разработчиков было создание надежной и эффективной инновационной системы, которая бы позволила изготавливать не только одиночные коронки, но и протяженные мостовидные конструкции, способные обеспечить высокоэстетичные и стабильные клинические результаты, без угрозы клинических осложнений, связанных с различными механическими повреждениями каркаса, то есть трещинами и переломами.

В целом всю керамику, используемую в стоматологии, можно подразделить на силикатную, содержащую стеклянную фазу, и поликристаллическую, содержащую только кристаллические частицы. Силикатные виды керамики, прежде всего, облицовочная керамика, применяются при изготовлении адгезивно-фиксируемых керамических конструкций, таких как виниры, вкладки и коронки для фронтальных зубов, то есть в тех случаях, когда особенно высоки требования к прозрачности материала и соответствия внешнему виду естественных зубов. Недостаток механической стабильности для этого типа керамики компенсируется либо за счет металлического каркаса, либо с помощью прочного адгезивного сцепления керамики с опорными тканями зуба. Однако силикатные керамики не полностью удовлетворяют требованиям механической прочности при изготовлении несъемных конструкций для боковой группы зубов, а попытки создания систем упрочения связи облицовочной керамики с металлическим каркасом до настоящего времени еще недостаточно эффективны.

Альтернативным подходом явилась разработка цельнокерамических систем, аналогичных металлокерамике. Они имеют каркас из высокотехнологичной керамики на основе оксида алюминия или оксида циркония (собственно, химически точное определение – цирконий диоксид) и облицовку из силикатной керамики. Для применения в стоматологии оксид циркония сплавляют с иттрием, чтобы стабилизировать

так называемую тетрагональную фазу. При разных температурах оксид циркония существует в разных кристаллических фазах. Наибольший интерес для практической стоматологии представляют, прежде всего, такие фазы, как тетрагональная и моноклиальная фаза. Тетрагональная фаза имеет объем на 4 % меньший, чем моноклиальная. В каркасе из оксида циркония присутствуют обе фазы, причем материал стремится, прежде всего, к моноклиальной фазе при комнатной температуре. Если в каркасе развивается трещина, стабилизированные иттрием тетрагональные частицы превращаются в моноклиальные, что приводит к повышению объема. Благодаря подобному фазовому преобразованию в керамике возникает напряжение сжатия, которое в идеале приводит к прекращению прогрессирования трещины. Этот процесс определяют как трансформационное усиление или «эффект подушки безопасности» цирконий диоксида. Конструкции из оксида циркония отличаются превосходными механическими свойствами: высокие показатели прочности на изгиб и трещиностойкости до настоящего времени значительно превышают аналогичные показатели для других используемых в несъемном протезировании материалов. Важно учитывать, что только чистый поликристаллический оксид циркония обладает указанными качествами, в то время как оксид циркония, импрегнированный стеклом, не достигает аналогичных механических параметров.

Современные технологии, работающие с оксидом циркония, позволяют изготавливать каркасы как для одиночных коронок, так и для мостовидных конструкций протяженностью, в зависимости от вида оксида циркония, от 3 до 14 единиц. При изготовлении опирающихся протезов с замковыми креплениями область применения оксида циркония включает широкий спектр показаний от колпачков первичных коронок для телескопических конструкций вплоть до всевозможных вариантов конструкций. Потенциальные противопоказания для применения керамики на основе оксида циркония – недостаток места по высоте в области коннекторов мостовидного протеза. Площадь зон сочленения отдельных элементов в каркасе мостовидного протеза не должна быть менее 9 мм². Не рекомендуется изготовление внутрикорневых культевых вкладок из оксида циркония.

В настоящее время уже имеются результаты отдаленных (5- и 7-летних) исследований клинической эффективности протезирования керамикой на основе оксида циркония. При изготовлении разборных (телескопических и замковых) конструкций доказана эффективность оксида циркония для изготовления первичных конструкций. Недавние клинические и экспериментальные исследования свидетельствуют также о том, что применение оксида циркония как материала для аббатмен-

тов имеет явные преимущества. В данный момент больший интерес представляет индивидуальное изготовление имплантатов. В медицинской литературе имеются данные о положительном опыте применения оксида циркония в имплантологии. Таким образом, перспективы применения оксида циркония в качестве универсального материала, позволяющего изготавливать индивидуальные имплантаты, их составные части – от одиночной коронки до протяженной (до 14 единиц) мостовидной конструкции, становятся вполне реалистичными. Уже сегодня более 25 % всех коронок и мостовидных протезов на Западе производятся по технологии цельной керамики. Только в период с 2004 г. по 2005 г. доля цельнокерамических реставраций в общем объеме несъемных ортопедических конструкций повысилась более чем на 50 %.

Для клинической практики оксид циркония можно считать самым надежным, эффективным и инновационным материалом с широким спектром показаний, который исключительно положительно воспринимается многими пациентами и подкупает своими совершенными эстетическими качествами.

В течение нескольких лет после разработки и выпуска на рынок первого керамического материала на основе оксида циркония для изготовления каркасов коронок и мостовидных протезов основное внимание ученых и практических специалистов было сосредоточено на исследовании стабильности его характеристик. После того как было доказано, что реставрации из оксида циркония обладают достаточно высокой долговечностью, наибольший интерес у стоматологов и зубных техников стали вызывать практические аспекты изготовления цельнокерамических реставраций и эстетические характеристики облицовочных материалов на основе оксида циркония. Использование современных керамических материалов на основе ZrO_2 позволяет изготавливать реставрации с великолепными эстетическими характеристиками.

Говоря о переходе от металлокерамики к цельнокерамическим реставрациям из оксида циркония, можно отметить, что любой металлический каркас значительно затрудняет воспроизведение индивидуальных особенностей взаимодействия света с твердыми тканями естественных зубов. Однако при наличии достаточного свободного пространства и здоровых десен все эстетические недостатки металлических каркасов удастся полностью компенсировать за счет использования высококачественных облицовочных керамических материалов. К сожалению, в подавляющем большинстве клинических случаев исходные условия далеки от идеальных. В таких случаях предпочтение следует отдавать цельнокерамическим реставрациям, поскольку их эстетические характеристики в гораздо меньшей степени зависят от особенностей исходной клинической ситуации.

Практические исследования и клинические испытания свидетельствуют о том, что использование современных керамических материалов на основе оксида циркония позволяет изготавливать реставрации с великолепными эстетическими характеристиками.

Благодаря высокой механической прочности керамика на основе оксида циркония является чрезвычайно перспективным конструкционным материалом. По своим эстетическим характеристикам цельнокерамические реставрации из оксида циркония значительно превосходят традиционные металлокерамические аналоги. Еще одним достоинством керамики на основе диоксида циркония является очень широкая область применения, которая включает в себя изготовление любых одиночных реставраций и достаточно протяженных мостовидных протезов для передних и жевательных зубов. Долгое время считалось, что по своим эстетическим характеристикам оксид циркония заметно уступает другим керамическим конструкционным материалам. Сегодня на основе собственных многочисленных опытов можно утверждать, что использование каркасов из оксида циркония в сочетании с современными облицовочными материалами позволяет с высокой точностью воспроизвести особенности взаимодействия света с многослойной структурой твердых тканей естественных зубов. Воспроизведение этого взаимодействия является важнейшим условием обеспечения эстетического совершенства стоматологических реставраций.

В настоящее время все большее значение приобретает биологическая совместимость. Керамические восстановления признаны биологически совместимыми и абсолютно соответствуют желаниям пациентов иметь не содержащие металлов реставрации. Такие восстановления в отличие от металлических и с эстетической точки зрения полностью соответствуют требованиям сегодняшнего времени. Как материал, керамика или фарфор, предлагает целый ряд значительных преимуществ. Он имеет цвет естественных зубов, прозрачен, биологически совместим с организмом человека, не содержит металлов и поэтому очень хорошо комбинируется с имеющимися металлическими пломбами и протезами. В стоматологии керамика используется уже более 100 лет. Прочность на излом восстановления является важным клиническим аспектом. Не менее важна и прочность к стиранию восстановлений по отношению к антагонистам. По опыту прошлого керамике часто приписывают «повышенные абразивные свойства». Однако керамика бывает разной. Понятие «керамика» покрывает огромный спектр материалов, среди которых и материал для изготовления посуды, и применяемый в космонавтике высококачественный материал, из которого, например, изготовлен жаропрочный щит на американском космическом корабле

многоразового использования. Применяемая в стоматологии керамика тоже бывает разной. Современные материалы соответствуют всем требованиям стоматологов к прочности на излом, абразивным свойствам, эстетике и обрабатываемости.

Цельнокерамические заготовки, полученные в промышленных условиях, имеют более гомогенное распределение частиц по сравнению с керамикой, производимой в лабораториях. Например, керамические блоки VITABLOCS Mark II (VITA) существуют уже более 10 лет, и изготовленные из них миллионы реставраций зарекомендовали себя с самой лучшей стороны. Этот материал представляет собой мелкодисперсную, обогащенную оксидом алюминия керамику из полевого шпата, средний размер частиц которой составляет 4 мкм. Промышленное изготовление керамических блоков позволяет в отличие от обжигаемой послойно лабораторной керамики получить материал со значительно более тонкой кристаллической структурой. Восстановления из этого материала обладают абразивными свойствами, присущими естественной эмали зуба. Прочность на изгиб материала составляет около 120...154 МПа. Материал великолепно полируется и обрабатывается. Результаты многочисленных исследований керамики VITABLOCS Mark II подтверждают названные свойства этого материала.

Керамика ProCAD (Ivoclar) представляет собой изготовленный в промышленных условиях и поэтому очень гомогенный, усиленный лейцитом стоматологический материал. ProCAD разработан с учетом многолетнего опыта использования стоматологической керамики. Этот материал также отличается безупречной эстетикой, естественной прозрачностью, большой стойкостью к рентгеновскому излучению, простотой обработки и полировки, а также высокой прочностью на излом (сведения изготовителя: 140...200 МПа).

Материал In-Ceram Alumina и In-Ceram Zirconia представляет собой керамику на основе оксида алюминия и циркония соответственно, а материал In-Ceram Spinell – керамику на основе оксида магния и алюминия. Они применяются для изготовления каркасов коронок и мостов, которые сначала подвергаются инфильтрации стеклом, а затем облицовываются в лаборатории. В результате получают восстановления с прочностью на изгиб, превышающей аналогичный показатель восстановлений из обычной стоматологической керамики в 3–4 раза. Абсолютно надежными материалами для каркасов мостовидных протезов бокового участка челюстей являются In-Ceram YZ CUBES (VITA) и оксид циркония Cercon (DeguDent).

Цельнокерамические мосты выглядят более естественно, полностью приближаясь к натуральным зубам. Это можно наблюдать при прохождении света через фронтальные зубы и десна.

При изготовлении цельнокерамических коронок фронтальных зубов легко получить полное соответствие реставрации естественным зубам, стоящим в зубном ряду. Но и в области боковых зубов цельнокерамические коронки являются отличным решением. Также нет нарушения проведения света, нет необходимости в металлическом каркасе с опакон, отсутствуют отрицательные эффекты металлических реставраций (тепловое расширение и взаимодействие с другими элементами), исключены аллергические реакции.

2.3. Стоматологические ситаллы

2.3.1. Определение ситалла

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, которые состоят из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе [9]. Их получают путем кристаллизации стекла соответствующего химического состава, что придает им более высокие по сравнению с этим стеклом физико-механические свойства. Ситаллы имеют высокую прочность, твердость, химическую и термическую стойкость, низкий коэффициент расширения. Основным недостатком ситаллов является одноцветность массы и возможность коррекции цвета только нанесением на поверхность протеза эмалевого красителя.

2.3.2 Получение ситаллизированного материала

Для превращения стекла в ситалл необходимы два условия: во-первых, стекло должно иметь нужный химический состав и, во-вторых, процесс кристаллизации такого стекла должен происходить по особому методу [4]. Первое условие обеспечивает образование таких кристаллических фаз, которые определяют свойства ситалла. Второе условие относится, в основном, к режиму термической обработки исходного стекла при его превращении в ситалл. Термическая обработка позволяет образовывать в стекле зародыши кристаллизации и обеспечить их превращение в микрокристаллы с переходом стекла в закристаллизованное состояние. Ситаллы, как правило, получают из расплавов, застывающих в стекловидной форме и способных при повторном нагревании выделять определенные кристаллические фазы. В некоторых случаях ситаллы получают и с помощью порошкового метода, однако при получении ситаллов применяют не кристаллические, а стекловидные порошки, которые при нагревании кристаллизуются и спекаются в монолитный материал поликристаллического строения.

Для производства ситаллов используют технологию стекольного производства, несколько видоизмененную и дополненную в своей заключительной стадии, так как полученное из соответствующего стекла изделие затем должно быть превращено в ситалл путем кристаллизации. Технологическая схема производства изделий из стекла такова:

Получение шихты → варка стекла → формование изделий → отжиг изделий → кристаллизация изделий (может следовать за формованием, минуя отжиг, или осуществляться после отжига)

В некоторых случаях для получения ситаллов применяют керамическую технологию (порошковый метод) по схеме:

Получение шихты → варка стекла → гранулирование → измельчение стекла в порошок → получение пластичной композиции – шликера (стекло+связка) → формование изделий → спекание и кристаллизация

Этот технологический прием является менее совершенным, так как получаемые изделия всегда имеют небольшую пористость. Однако в особых случаях и при получении деталей очень сложной конфигурации порошковый метод может оказаться незаменимым.

Спеченный ситалл получают двумя методами:

- спеканием порошков стекла (размер зерен около 10 мк) с добавкой кристаллообразователя;
- спеканием порошка стекла, в который кристаллообразователь введен на стадии его варки.

При составлении шихты используют обычные для стеклотехники приемы: подготовка компонентов сырья, их смешивание и подача шихты к загрузочным устройствам стекловаренных печей. Отличие ситалловой шихты от стекольной заключается в том, что первая содержит катализатор кристаллизации [16].

На рис. 2.8 представлены ситалловые виниры.

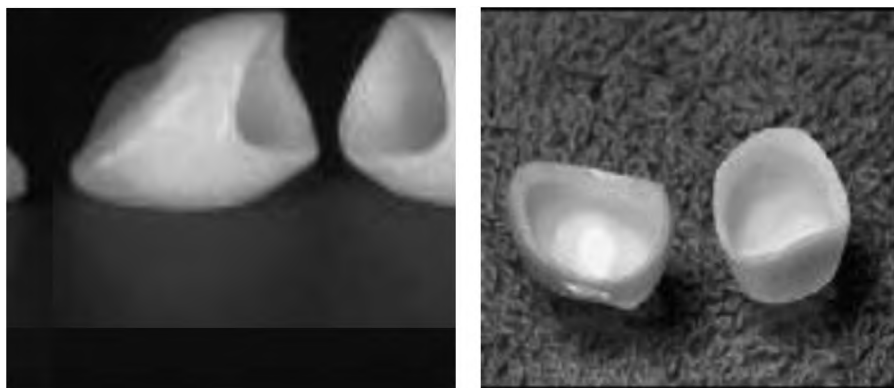


Рис. 2.8. Ситалловые виниры

2.3.3. Свойства ситаллов

Ситаллы состоят из большого количества кристаллов, которые связаны между собой межкристаллической прослойкой. Размер кристаллов, как правило, менее 1 мкм, а их концентрация может меняться в значительных пределах (20...90 % по объему).

Степень закристаллизованности и вид кристаллической фазы (кордиерит $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$, сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, дисиликат лития Li_2SiO_3 и др.) определяют основные **физико-механические свойства** ситаллов: прочность, упругость, хрупкость, твердость.

Прочность – это свойство ситалла сопротивляться разрушающей внешней нагрузке. В зависимости от вида статической нагрузки различают предел прочности при растяжении, сжатии, изгибе, ударе, кручении.

В зависимости от состава прочность ситаллов на изгиб изменяется от 0,03 до 0,12 МПа, на сжатие – от 0,5 до 2,6 ГПа, т. е. конструкции из ситаллов более выносливы к нагрузкам на сжатие, чем на изгиб.

Ситаллы обладают только упругой деформацией, при этом модуль упругости составляет 40...90 МПа. Величина модуля упругости является функцией прочности связей Me–O, Si–O.

Увеличение содержания щелочных металлов уменьшает значение модуля упругости, а оксиды щелочноземельных элементов повышают этот показатель. Режим термообработки оказывает большое влияние на упругие свойства ситаллов: при резком понижении температуры при охлаждении изделий из ситаллов модуль упругости понижается.

В табл. 2.4 представлены некоторые технологические характеристики ситалла.

Таблица 2.4

Физико-механические свойства ситаллов

Материал	Прочность при изгибе, МПа	Микротвердость, кг/мм ²	Температура обжига, °С (кристаллизация)	ТКЛР, град ⁻¹ ·10 ⁷	Усадка при обжиге – кристаллизация, %
Фарфор	44...72	550...600	1100	97...125	15...42
Сикор (ситалл для коронок)	160...190	700...750	950	50...60	10...12
Ситалл литевой для передних зубов	220...250	720...760	820...850	100...110	0,1...0,2
Ситалл литевой для боковых зубов	400...500	760...820	1050	30...40	0,1...0,2
Ситалл литевой для покрытия КХС	220...300	720...750	770...790	130...140	0,1...0,2
Ситалл литевой для базисов съемных протезов	500	800...820	1150	35...40	0,1...0,2

Стоматологический ситалл имеет плотность 2300 кг/м^3 , прочность при сжатии $4000 \dots 5000 \text{ МПа}$, прочность при изгибе $200 \dots 300 \text{ МПа}$, ударную вязкость $3 \dots 4 \text{ Дж/м}^2$, микротвердость $65 \dots 750 \text{ кг/м}^2$. Материал имеет повышенную стойкость к коррозирующему воздействию агрессивных сред.

Во время варки стекломассы влияние вязкости на процесс удаления газовых включений (осветление) и усреднение состава по объему (гомогенизация) имеет существенное значение: чем меньше вязкость, тем быстрее проходят указанные процессы и варка стекла. На литейные свойства стекломассы в основном влияет температурная зависимость вязкости.

Основными факторами, определяющими зависимость вязкости от температуры, являются содержащиеся в составе оксиды. Li_2O , K_2O , Na_2O , ZnO , фториды уменьшают вязкость, делают стекла «длинными» (т. е. отношение градиента вязкости к градиенту температуры минимально). Такие окислы, как ZrO_2 , Al_2O_3 , увеличивают вязкость.

Превращение стекла в ситалл происходит при специальной термической обработке, в процессе которой зарождаются центры кристаллообразования и растут кристаллы. Кристаллизационная способность стекол зависит от состава и количества введенных инициаторов кристаллизации.

Учитывая специфику зубного протезирования, процесс лучше проводить при пониженных температурах и с минимальной выдержкой, т. е. стекла должны иметь кристаллизационную способность, которая исключает спонтанную кристаллизацию при формировании протеза и обеспечивает получение ситаллового изделия в короткий срок.

Основными факторами, которые влияют на получение качественных отливок при минимальной толщине $0,2 \dots 0,3 \text{ мм}$, являются: вязкость стекломассы, температура формы, скорость движения расплава, пористость и толщина стенок формы, причем указанные факторы находятся в зависимости друг от друга [17].

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое фарфор и в чем особенность фарфора стоматологического?
2. Для чего обычно применяют фарфоровые массы в стоматологии?
3. Перечислите основные компоненты фарфоровых масс и дайте им краткую характеристику. Каково их примерное содержание в исходной смеси для изготовления стоматологического фарфора?
4. Основные структурные элементы стоматологического фарфора. С каким материалом его можно сравнить по физическим свойствам?

5. Строение металлокерамической коронки. Способ ее изготовления.
6. Классифицируйте стоматологический фарфор по температуре обжига. Что такое огнеупорность фарфора?
7. Пути увеличения плотности стоматологического фарфора (способы достижения минимальной пористости). 4 различных способа; их достоинства и недостатки.
8. Перечислите основные физические свойства стоматологического фарфора и дайте их краткое описание.
9. Какие способы повышения прочности стоматологического фарфора вы знаете?
10. Дайте определение ситалла.
11. Технология производства ситаллов.
12. Основные свойства ситаллов.

Глава 3

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ЗУБОПРОТЕЗИРОВАНИЯ И В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

3.1. Полимеры

3.1.1. Общие сведения о полимерах

Полимеры (в переводе с греческого – *poly* – много, многое, *meros* – доля, часть) – это вещества, молекулы (макромолекулы) которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев.

Полимеры (термин введен в 1883 г. И.Я. Берцелиусом) – основа пластмасс, химических волокон, резины, лакокрасочных материалов, клеев. При этом различают два основных механизма получения полимеров: посредством полиприсоединения и поликонденсации.

Создание полимеров для стоматологии нередко приводит к разработке материалов, которые находят применение в других областях медицины и техники. Таким примером является разработка эпоксидных смол, а также быстротвердеющих композиций аминопероксидной системы.

Для облегчения переработки полимеров и придания им комплекса требуемых физико-механических свойств (прочность на удар, излом, изгиб, растяжение, сжатие и др.; соответствие цвету твердых тканей зубов или слизистой оболочке полости рта, твердость, абразивная стойкость), химических свойств (прочность соединения с искусственными зубами, минимальное содержание остаточного мономера), технологических свойств (простота, удобство и надежность переработки) и других свойств (см. ниже) в их состав вводят различные компоненты: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, антимикробные агенты, которые хорошо смешиваются в полимере с образованием однородных композиций и обладают стабильностью этих свойств в процессе переработки и эксплуатации полимерного материала.

Наполнители вводят для улучшения физико-механических свойств, уменьшения усадки, повышения стойкости к воздействию биологических сред. В стоматологических сополимерах в основном применяют порошкообразные наполнители (различные виды кварцевой муки, силикагели, силикаты алюминия и лития, боросиликаты, различные марки мелкоизмельченного стекла, гидросиликаты, фосфаты).

Введение в сополимерные композиции **пластификаторов** позволяет придать им эластические свойства, а также стойкость к действию ультрафиолетовых лучей.

Для придания полимерным стоматологическим композициям цвета и оттенков, имитирующих зубные ткани и слизистую оболочку, в их состав вводят различные **красители и пигменты**. Основными требованиями к ним являются их безвредность, равномерность распределения в сополимерной матрице, устойчивость в сохранении цвета под воздействием внешних факторов и биологических сред, хорошие оптические свойства.

Инициаторы – это вещества, которые при своем разложении на свободные радикалы начинают реакцию полимеризации. Для получения полимеров используются радикальные и частично ионные инициаторы (чаще других применяется перекись бензоила).

Катализаторы – это вещества, которые ускоряют процесс протекания химической реакции, но сами при этом в реакцию не вступают.

Активаторы (от лат. *activus* – деятельный) – это химические вещества, усиливающие действия катализаторов. Добавление активаторов в небольших количествах к катализатору вызывает значительное увеличение активности последнего.

Ингибиторы – это вещества, которые замедляют процесс реакции. В качестве ингибиторов чаще всего используют различные хиноны, главным образом гидрохинон.

Деформационно-прочностные свойства полимерных стоматологических материалов в значительной степени изменяются под влиянием молекулярной массы и разветвлений макромолекул, поперечных сшивок, содержания кристаллической фазы, пластификаторов и прививки различных соединений.

Для оценки основных физико-механических свойств стоматологических сополимеров учитываются следующие показатели:

- прочность на разрыв;
- относительное удлинение при разрыве;
- модуль упругости;
- прочность при изгибе;
- удельная ударная вязкость [6].

3.1.2. Классификация полимеров

Полимеры, применяемые в стоматологии, можно разделить на следующие группы:

1. По происхождению:

- природные, или биополимеры (например, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук);
- синтетические (например, полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы), получаемые методами полиприсоединения и поликонденсации.

2. По природе:

- органические;
- элементоорганические;
- неорганические.

3. По форме молекул:

- линейные, в которых структура молекул полимера или сополимера представлена в виде длинной цепочки, состоящей из мономерных звеньев, например, звеньев метилметакрилата. Такие молекулы-цепочки изогнуты, переплетены, но они могут взаимно перемещаться при нагревании материала. Материал склонен к растворению в соответствующих растворителях;

- «сшитые» полимеры, в которых структура полимера представлена в виде цепочек, связанных и «сшитых» в отдельных местах «перемычками», «мостиками сшивающего агента», например диметакрилового эфира гликоля. Таким образом, структуру полимера можно сравнить с сеткой, в которой цепочки не могут свободно перемещаться относительно друг друга. Такой материал не может раствориться ни в одном из растворителей, но может размягчаться при нагревании и набухать в некоторых растворителях;

- «привитые» сополимеры содержат так называемый «привитой» полимер, способный к сополимеризации, т. е. полимер типа фторсодержащего каучука и др., молекулы которого химически присоединены («привиты») к линейно-цепным молекулам другого полимера, например полиметилметакрилата (ПММА). Структура материалов этого типа неоднородна, мельчайшие частицы «привитого» сополимера делают материал непрозрачным, придают ему повышенную эластичность и ударопрочность в зависимости от природы «сшивания».

4. По назначению:

1) основные, которые используются для изготовления съемных и несъемных зубных протезов:

- базисные (жесткие) полимеры;

- эластичные полимеры, или эластомеры (в том числе силиконовые, тиоколовые и полиэфирные оттисковые массы);
- полимерные (пластмассовые) искусственные зубы;
- полимеры для замещения дефектов твердых тканей зубов, т. е. материалы для пломб, штифтовых зубов и вкладок;
- полимерные материалы для временных несъемных зубных протезов;
- полимеры облицовочные;
- полимеры реставрационные (быстротвердеющие);

2) вспомогательные и клинические. Из них изготавливают стандартные и индивидуальные ложки для получения оттисков, стандартные и индивидуального изготовления защитные полимерные колпачки и временные коронки для защиты препарированных зубов [3].

3.2. Композиционные материалы

3.2.1. Общие сведения о композиционных материалах и их свойствах

Композиционные материалы, в стоматологии их называют **композиционные полимеры** (компомеры, керомеры), – это вещества, состоящие из 40...80 % минерального наполнителя (стеклокерамики) в сочетании с органической диметакрилатной матрицей. Компомеры (керомеры) представляют собой пространственное трехмерное сочетание или комбинацию двух или более химически различных материалов, которые имеют четкую границу раздела, причем эта комбинация имеет более высокие показатели свойств, чем каждый из компонентов в отдельности.

Костная и зубная ткани являются хорошими примерами естественных композиционных структур. Искусственные компомеры, как правило, являются сополимерами, предназначенными для восстановления зубов.

3.2.2. Классификация композиционных материалов

Все выпускаемые в настоящее время композиционные материалы можно классифицировать по ряду признаков.

1. По органической матрице компомеры представляют собой различные диметакрилаты (бисфенол-А-диглицидилдиметакрилат три-этилглицольдиметакрилат, уретандиметакрилат).

2. По наполнителю:

1) вид наполнителя:

- гидролизированный кварц;
- оксид алюминия;

- алюмосиликат лития;
- другие;
- 2) количество наполнителя:
 - 50–70 % (низконаполненные композиционные материалы);
 - 70–87 % (высоконаполненные композиционные материалы);
- 3) по размерам частиц:
 - макронаполненные, или макрофильные (1...100 мкм);
 - микронаполненные, или микрофильные (0,04...0,06 мкм);
 - гибридные (1...5 мкм \pm 0,05 мкм).
- 3. По способу полимеризации:
 - 1) химического отверждения:
 - термополимеризационные материалы, т. е. материалы, требующие дополнительного внешнего источника тепла для полимеризации;
 - материалы, не требующие дополнительной тепловой энергии;
 - 2) светотверждаемые (фотополимеризующиеся);
 - 3) двойного (химического и светового) отверждения.
- 4. По форме выпуска:
 - основная и катализаторная пасты;
 - порошок и жидкость;
 - паста и жидкость;
 - паста.

Современные композиционные материалы представляют собой смесь неорганических частиц, взвешенных в связующей органической матрице и объединенных с ней силановыми мостиками.

В результате исследований систем полимерных матриц разработаны составы:

- 1) цементирующие;
- 2) адгезивные;
- 3) восстановительные:
 - пломбировочные материалы;
 - облицовочные [6].

3.2.3. Свойства композиционных материалов

На свойства композиционных материалов большое воздействие оказывает:

1) тип наполнителя – кварц, алюмосиликатное и боросиликатное стекло и др. Наполнители уменьшают полимеризационную усадку, противостоят деформации матрицы, снижают коэффициент температурного расширения, улучшают физические свойства (твёрдость, износостойкость);

2) форма и размер неорганических частиц. Они зависят от способа получения наполнителей (осаждение, конденсация, помол, растирание и др.);

3) концентрация неорганических частиц в композиционном материале.

От **механических свойств** компомера зависят долговечность материала, т. е. широта его клинического применения. К таким свойствам компомера можно отнести:

1. Усадку. Она способствует возникновению микрощели в зоне краевого прилегания компомера к поверхности полости. Большинство композиционных материалов дает усадку в пределах 0,5...0,7 %. При этом химически активируемые композиционные материалы дают усадку по направлению к центру, а светоактивируемые сокращаются в сторону источника света.

Высокое содержание наполнителя, применение дентинных связующих агентов и частичное заполнение полости с постепенной полимеризацией компенсирует полимеризационную усадку;

2. Модуль эластичности. Он определяется содержанием наполнителя (компомеры с низким содержанием наполнителя больше подвержены деформациям и поломкам) и степенью абсорбции воды (прямопропорциональная зависимость). **Абсорбция** (от лат. *absorptio* – поглощение) – поглощение вещества всем объемом поглотителя-абсорбента (для сравнения: адсорбция – поверхностное поглощение). Установлено, что:

- чем ниже модуль эластичности, тем сильнее выражена сила усадки;
- чем больше масса компомера, тем больше полимеризационная усадка.

3. Прочность и твердость материала зависят от состава матрицы, типа наполнителя (чем более компомер насыщен наполнителем, тем он прочнее) и степени наполнения (как правило, наиболее твердые композиционные материалы имеют наибольшую величину наполнителя), а также от величины водопоглощения.

4. Износостойкость, или сопротивляемость стиранию (в среднем 8...10 мкм в год), находится в прямой зависимости от размера частиц наполнителей и величины водопоглощения.

5. Коэффициент температурного расширения зависит от качества и количества неорганического наполнителя (высокая концентрация наполнителя снижает КТР).

6. Водопоглощение (адсорбция) компомерами химического отверждения связано с возможностью гидролиза, а светоотверждаемых материалов – с низким содержанием наполнителя и малым размером частиц.

Обобщая все вышеизложенное, следует отметить имеющие место достоинства и недостатки композиционных материалов.

Таковыми достоинствами являются:

- эстетичность;
- лучшее, чем у других пломбировочных материалов, восстановление анатомической формы зуба, в частности контактных пунктов;
- возможность создания улучшенной герметичности;
- низкая теплопроводность.

Из недостатков можно назвать:

- сложную и трудоемкую методику применения;
- низкий модуль эластичности;
- более высокий, чем у зубных тканей, коэффициент температурного расширения;
- большую усадку;
- неустойчивость цвета. Изменение цвета окрашенных под естественные зубы полимерных материалов может быть вызвано различными факторами. Окрашивание в результате действия внутренних (химических) факторов связано с состоянием аминного ускорителя, самой полимерной матрицы и непрореагировавших метакрилатных групп.

Цвет компомеров может также изменяться при воздействии различных внешних факторов, как-то: источников энергии и длительной выдержки в жидкости, абсорбции или поглощения различных красителей, присутствие которых возможно в полости рта (чай, кофе, яблочный сок и другие пищевые красители) [6].

3.3. Цементы

3.3.1. Общие сведения о цементах и их свойствах

Цемент (от лат. *cementum* – битый камень) – это порошкообразное вяжущее, как правило, минеральное вещество, способное при замешивании с водой образовывать пластичную массу. После затвердевания становится камнеобразным. Стоматологические цементы в клинике имеют широкое применение в качестве:

- пломбировочного материала;
- материала для фиксации несъемных протезов, ортодонтических аппаратов на опорных зубах или имплантатах;
- в качестве подкладок под пломбы для защиты пульпы.

Для клиники ортопедической стоматологии наибольшее значение имеют фиксирующие материалы.

К фиксирующим цементам, кроме общих для всех медицинских материалов, предъявляют следующие специфические требования: эти материалы не должны раздражать пульпу а, напротив, оказывать противовоспалительное действие и стимулировать дентиногенез. Кроме того, фиксирующие материалы обязаны быть хорошими изоляторами пульпы от термических, химических и биологических раздражителей. По роду применения эти материалы должны обладать высокой прочностью на сдвиг, растяжение и сжатие.

Предназначением цемента является также их долговременная устойчивость к пищевым сокам и стабильность в условиях агрессивной среды полости рта.

Кроме распределения по клиническому использованию, цементы различаются по цели применения (временные, постоянные), по форме выпуска (порошок и жидкость; две пасты).

Наиболее распространенная классификация цемента основана на связующем веществе матрицы данных материалов. По этому признаку выделяют:

- цинк-фосфатные цементы;
- цинк-силикатнофосфатные цементы;
- цинк-поликарбоксилатные цементы;
- стеклоиономерные цементы;
- полимерные цементы.

Как видно из классификации, большинство цемента – это неорганические вещества.

Особенностью технологии стоматологических цемента является прогрев исходного сырья при высоких температурах для получения цементного клинкера:

Исходное сырье → механическая активация в шаровых мельницах → спекание(1000–1500 °С) → стеклофаза (основная составляющая клинкера) → помол → рассев → герметичное стерильное хранение [6].

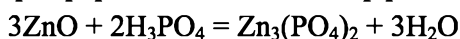
3.3.2. Разновидности цемента, применяемых в медицине

Цинк-фосфатные цементы. Такие цементы содержат оксид цинка ZnO (75...90 мас. %) с добавлением оксида магния MgO (5...13 мас. %), оксида кремния SiO_2 (0,05...5 мас. %), оксида фосфора P_2O_5 (0,05...2,5 мас. %) и небольшого количества пигмента (его содержание определяется требуемой окраской готового цемента). Смесь вышеперечисленных компонентов прокаливают при температуре 1000 °С для получения цементного клинкера. В качестве жидкости затворения применяют водный

раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (45...70 мас. %) с добавлением 2...3 % солей алюминия и 0...9 % солей цинка. Алюминий необходим для реакции образования цемента, а цинк является замедлителем реакции между клинкером и жидкостью, что обеспечивает достаточное время для работы стоматолога.

Образовавшийся при затворении аморфный фосфат цинка связывает вместе непрореагировавший оксид цинка и другие компоненты цемента. Структура затвердевшего цемента содержит частицы непрореагировавшего оксида цинка, окруженные фосфатной матрицей:

Оксид цинка + фосфорная кислота → аморфный фосфат цинка



При комнатной температуре рабочее время для большинства видов этого цемента составляет 5...14 мин, время затвердевания 3...9 мин. Цемент должен иметь способность смачивать поверхности зуба, затекать в их неровности, заполнять и герметизировать зазоры между протезом и поверхностью исходного зуба.

В табл. 3.1 для сравнения приведены свойства используемых в стоматологии цементов. Можно заметить, что цинк-фосфатные цементы характеризуются хорошими показателями прочности.

Таблица 3.1

Свойства стоматологического цемента для фиксации

Вид цемента	Толщина слоя цемента, мкм	Время затвердевания, мин	Растворимость (% вес.)	Прочность, МПа		Модуль упругости, МПа
				На сжатие	На растяжение	
Цинк-фосфатный	25...35	5...14	0,2	80...100	5...7	130
Цинк-силикатный	30...40	5...7	1	140...170	8...13	...
Цинкооксидэвгеноловый:						
• немодифицированный	25...35	2...10	1,5	2...25	1...2	...
• армированный полимерами	35...45	7...9	1	35...55	5...8	20...30
Хелатный цемент	40...60	7...13	1	55...70	3...6	30...60
Цинк-поликарбоксилатный	20...25	6...9	0,06	55...85	8...12	50...60
Стеклоиономерный	25...35	6...9	1	90...140	6...7	70...80
Полимерный	20...60	3...7	0,05	70...200	25...40	40...60

Достоинства цинк-фосфатных цементов: легкое замешивание, быстрое затвердевание, достаточно высокая прочность и адгезия. К недостаткам цинк-фосфатных цементов относятся раздражение пульпы, которое объясняется, с одной стороны, кислой средой цементного теста, с

другой стороны – экзотермической реакцией затвердевания, отсутствием антибактериального эффекта.

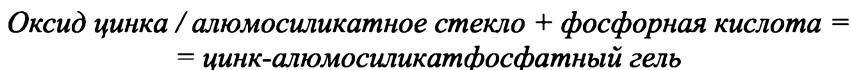
Модифицированные цинк-фосфатные цементы:

1. Медные или серебряные – содержат оксид меди CuO (т. н. «черные медные цементы»), закись меди Cu_2O («красные медные цементы»), иодид или силикат одновалентной меди (CuI или Cu_2SiO_3), фосфат серебра Ag_3PO_4 . Обладают высокой кислотностью при замешивании (больше вероятность раздражения пульпы), заметной растворимостью и невысокой прочностью.

2. Фторидные. Они также имеют высокую растворимость и низкую прочность из-за наличия в составе фторида олова SnF_2 . Используются в детской ортодонтической практике. Поглощение фторида из таких цементов эмалью зуба уменьшает деминерализацию последней.

Цинк-силикатнофосфатные цементы

Цинк-силикатнофосфатные цементы (СФЦ) представляют собой сочетание цинкфосфатных и силикатных цементов. Присутствие силикатного стекла обеспечивает некоторую степень прозрачности, повышает прочность и улучшает выделение фторида из цемента. Эта смесь состоит из 10...20 % оксида цинка и силикатного стекла, смешанных механическим способом или сплавленных и повторно измельченных. Жидкость затвердения содержит от 2 до 5 % солей алюминия и цинка в водном 45...50 % растворе ортофосфорной кислоты. Реакция затвердевания не полностью изучена, но может быть представлена в следующем виде:



Затвердевший цемент состоит из непрореагировавших частиц стекла и оксида цинка, связанных матрицей из алюмосиликатфосфатного геля.

Рабочее время силикат-фосфатных цементов составляет 5...7 мин. Прочность затвердевшего СФЦ на сжатие составляет 120...170 МПа, прочность на растяжение значительно ниже – 7 МПа. Жесткость и износостойкость выше, чем у фосфатных цементов. Растворимость в дистиллированной воде через 7 дней составляет около 1 % по весу. Растворимость в органических кислотах и ротовой жидкости ниже, чем у фосфатных цементов. Фториды могут поглощаться дентином зуба и оказывать противокариозное действие.

Благодаря наличию стекла, СФЦ значительно более прозрачны, чем цинк-фосфатные цементы, поэтому можно применять для фиксации фарфоровых вкладок и коронок. В полости рта материал затвердевает в

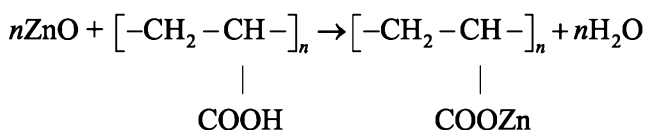
минимальный период времени, обладает высокой механической прочностью, химической стойкостью и незначительной растворимостью.

Цинк-поликарбоксилатные цементы

Цинк-поликарбоксилатные цементы (ПКЦ) применяются для укрепления комбинированных несъемных протезов, литых вкладок из металла и фарфора, ортодонтических аппаратов, в качестве подкладок под пломбы для предохранения пульпы зуба, а также для временного пломбирования зубов. Они представляют собой оксид цинка, в некоторых случаях с содержанием от 1 до 5 % оксида магния. В цементах некоторых марок может присутствовать от 10 до 40 % оксида алюминия или другого упрочняющего наполнителя. Для улучшения механических свойств и в качестве выщелачиваемого фтористого соединения в состав цемента может быть включено также несколько процентов фторида олова или другого фторида. Жидкость затвердения представляет собой 40%-й водный раствор полиакриловой кислоты или сополимера акриловой кислоты с другими органическими кислотами, например, итаконовой. Молекулярная масса полимера обычно составляет 30 000–50 000, что и объясняет вязкий характер раствора.

Оксид цинка взаимодействует с полиакриловой кислотой, образуя сетчатую поперечносшитую структуру полиакрилата цинка. Затвердевший цемент состоит из частиц непрореагировавшего оксида цинка, связанных аморфной гелеподобной матрицей:

Оксид цинка + полиакриловая кислота = полиакрилат цинка



Основными преимуществами цинк-поликарбоксилатных цемента являются слабое раздражающее действие, хорошая адгезия к тканям зуба и сплавам металлов, высокая прочность, малая растворимость и толщина пленки, сопоставимая с таковой у цинк-фосфатных цемента.

К недостаткам следует отнести невысокую прочность на сжатие, короткое рабочее время у некоторых марок материалов, длительный период окончательного затвердевания.

Цементы на основе полимеров

Большинство полимерных цемента относятся к числу акрилатов двух типов: на основе метилметакрилата и на основе ароматических диметакрилатов. Они представляют собой тонко измельченный полимер

метилметакрилата или сополимер, содержащий перекись бензола в качестве инициатора. В состав порошка может вводиться минеральный наполнитель или пигменты. Жидкость затворения состоит из мономера метилметакрилата, содержащего аминный ускоритель. Мономер размягчает частицы полимера и одновременно полимеризуется под воздействием свободных радикалов, образующихся при взаимодействии перекиси бензоила и аминного ускорителя. Затвердевшая масса состоит из новой полимерной матрицы, объединяющей нерастворенные, но набухшие гранулы первичного полимера.

К числу преимуществ акриловых полимерных цемента относятся сравнительно высокая прочность и низкая растворимость. Недостатками являются короткое рабочее время, неблагоприятное воздействие на пульпу и трудность удаления избытка цемента.

Стеклоиономерные цементы

Стеклоиономерные цементы сочетают в себе свойства силикатных и полимерных фиксирующих материалов [18]. Однако по прозрачности стеклоиономерные цементы заметно уступают композиционным. Они состоят из тонко измельченного стекла (фторсиликата кальция и алюминия) с размером частиц 25...40 мкм. Жидкостью затворения является смесь 50 % водного раствора сополимера полиакрил-итаконевой или другой поликарбоновой кислоты и 5 % винной кислоты. При замешивании полиакриловая и винная кислоты взаимодействуют со стеклом, реагируя с ионами кальция и алюминия, которые образуют поперечные связи и превращают поликислотные молекулы в гель. Винная кислота необходима для того, чтобы увеличить рабочее время. Она содействует быстрому отверждению материала, образуя комплексы с ионами металлов. Наиболее важными свойствами стеклоиономерных цемента являются:

- способность образовывать химическую связь с твердыми тканями зуба;
- отсутствие раздражающего действия на пульпу;
- незначительная растворимость;
- адгезия к дентину и композиционным материалам;
- рентгеноконтрастность;
- длительное выделение фторидов после затвердевания;
- устойчивость к кислотам;
- прозрачность;
- близость коэффициента теплового расширения к таковому у дентина.

Недостатками стеклоиономерных цемента принято считать медленное твердение и гидрофобность в начальный период, а также раздражение пульпы.

Цинкоксидэвгеноловые цементы

Они представляют собой оксид цинка без добавок или с добавлением 10...40 % тонкоизмельченных природных (например, канифоли) или синтетических (полиметилметакрилата, полистирола или поликарбоната) смол или катализаторов. Жидкость представляет собой эвгенол, который может содержать растворенные смолы, упоминавшиеся выше, и катализаторы, например, уксусную кислоту, а также противомикробные агенты.

Данные цементы имеют объемную усадку 0,9 %. Им присущи хорошая герметизирующая способность и отсутствие раздражающего действия на пульпу, что составляет основные преимущества данной группы материалов.

К недостаткам таких цемента относятся низкие прочность и износостойкость, высокая растворимость, быстрое разрушение под действием ротовой жидкости [6].

3.4. Металлы и сплавы, применяемые в ортопедической стоматологии и хирургии

3.4.1. Классификация сплавов

По обеспечению нормального протекания тканевых реакций можно выделить две группы биосовместимых металлов: благородные металлы, сохраняющие чисто металлическую поверхность в органической среде: Au, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd и Os и пассивные, «капсульные», металлы, покрытые слоем защитных оксидов: Ti, Zr, Nb, Ta, Cr.

Большую группу металлических композитов, используемых в медицине, представляют высоколегирующие коррозионно-стойкие сплавы на основе черных и цветных металлов.

В настоящее время в стоматологии используется свыше 500 сплавов. Для изготовления хирургических инструментов, а также металлических конструкций, предназначенных для имплантации и протезирования, используются коррозионно-стойкие стали. Особое опасение в этих материалах вызывает не их биосовместимость, а бионесовместимость легирующих элементов (Co, Cr, Ni и др.). Негативное воздействие на организм человека, в частности на иммунную систему, оказывают ионы переходной группы железа (Co, Ni).

Однако использование сталей аустенитного и мартенситного классов с содержанием не менее 12 % Cr приводит к скачкообразному возрастанию электрохимического потенциала, и сталь переходит в категорию коррозионно-стойких. Важнейшим свойством коррозионно-

стойких сталей является наличие области пассивного состояния в определенном диапазоне потенциалов. Причиной пассивности является образование на поверхности химически стойкой пленки гидратированного оксида хрома и оксида хрома шпинельного типа.

Международными стандартами (ISO, 1989) все сплавы металлов разделены на следующие группы:

1. Сплавы благородных металлов на основе золота (Au).
2. Сплавы благородных металлов, содержащих 25...50 % золота или платины (Pt), или других драгоценных металлов.
3. Сплавы неблагородных металлов.
4. Сплавы для металлокерамических конструкций:
 - а) с высоким содержанием золота ($> 75 \%$);
 - б) с высоким содержанием благородных металлов (золота и платины или золота и палладия (Pd) $> 75 \%$);
 - в) на основе палладия (более 50 %);
 - г) на основе неблагородных металлов:
 - на основе кобальта Co с добавлением хрома Cr более 25 %, молибдена Mo – более 2 %;
 - на основе никеля Ni с добавлением хрома более 11 %, молибдена – более 2 %.

Далее представлено более упрощенное подразделение на благородные и неблагородные сплавы. Сплавы на основе благородных металлов делят:

- на золотые;
- золото-палладиевые;
- серебряно-палладиевые.

Сплавы металлов благородных групп имеют лучшие литейные свойства и коррозионную стойкость, однако по прочности они уступают сплавам неблагородных металлов.

Сплавы на основе неблагородных металлов включают:

- хромоникелевую (нержавеющую) сталь;
- кобальтохромовый сплав;
- никелехромовый сплав;
- кобальтохромомолибденовый сплав;
- сплавы титана (Ti);
- вспомогательные сплавы алюминия (Al) и бронзы для временного пользования;
- сплав на основе свинца (Pb) и олова (Sn), отличающийся легкоплавкостью.

Кроме того, применяемые в ортопедической стоматологии сплавы можно классифицировать по другим признакам:

- по назначению (для съемных, металлокерамических, металлополимерных протезов);
- природе компонентов сплава;
- количеству компонентов сплава;
- температуре плавления;
- технологии переработки и т. д.

Еще раз подчеркнем основные требования, которые предъявляются к сплавам металлов, применяемых в клинике ортопедической стоматологии:

1) биологическая индифферентность и антикоррозионная стойкость к воздействию кислот и щелочей в небольших концентрациях;

2) высокие механические свойства (пластичность, упругость, твердость, высокое сопротивление износу и др.);

3) наличие определенных физических свойств (невысокой температуры плавления, минимальной усадки, небольшой плотности и т. д.) и технологических свойств (ковкости, текучести при литье и др.).

В табл. 3.2 приведены для сравнения свойства некоторых металлов, сплавов и других биоматериалов в сравнении с характеристиками натуральных костей и зубов.

Таблица 3.2

Некоторые механические характеристики металлов и других биоматериалов при комнатной температуре (Cook, 1986)

Материал	Модуль упругости, $\times 10^3$, МПа	Предел пропорциональности, МПа	S, %	Компрессионная прочность, МПа
Сталь (316L): Обжиг	200	240	50	550
Холодная обработка	200	790	20	965
Co-Cr-Mo (ASTM F75)	240	500	10	700
Ti (ASTM F67)	100	520	12	620
Ti-6Al-4V (ASTM F 136)	90	840	45	900
Чистое золото	90	20	2	130
Литое золото	90	480	0	685
Амальгама	20	55	2	340
Костный цемент	3	27	400	100
Полиэтилен	1	34	0	22
Зубная эмаль	50	70	0	265
Дентин	14	40	1	145
Кортикальная кость	18	130	-	130

Металлический каркас зубного протеза – это его основа, которая должна полностью противостоять жевательным нагрузкам. Кроме того, он должен перераспределять и дозировать нагрузку, обладать опреде-

ленными деформационными свойствами и не менять своих первоначальных свойств в течение длительного времени функционирования зубного протеза. Кроме общих требований, к сплавам предъявляются и специфические требования.

Если сплав металлов предназначен для облицовывания керамикой, ему необходимо отвечать следующим специфическим требованиям:

- 1) быть способным к сцеплению с фарфором;
- 2) температура плавления сплава должна быть выше температуры обжига фарфора;
- 3) коэффициенты термического расширения сплава и фарфора должны быть сходными [19–20].

Особенно важно соответствие коэффициентов термического расширения двух материалов, что предупреждает возникновение силовых напряжений в фарфоре, которые могут привести к отколу или трещине покрытия. В среднем коэффициент термического расширения у всех типов сплавов, которые используются для облицовывания керамикой, колеблется от $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ до $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Сочетание высоких прочностных свойств литого металлического каркаса зубного протеза и внешнего вида облицовки, достаточно точно имитирующей внешний вид натуральных зубов, позволяет создать эффективные и эстетичные зубные протезы.

3.4.2. Нержавеющая сталь

Все сплавы железа (Fe) с углеродом (C), которые в результате первичной кристаллизации в равновесных условиях приобретают однофазную структуру, называют сталями. Широкое распространение в промышленности и в быту имеет сталь марки X18H9. Для изготовления зубных протезов применяются две марки нержавеющей стали – 20X18H9T и 25X18H102C.

По международным стандартам (ISO) сплавы, содержащие более 1 % никеля, признаны токсичными. Известно, что большинство специальных стоматологических сплавов и нержавеющей сталей содержат более 1 % никеля. Так, литейный сплав KXC содержит 3...4 % никеля, Вирон (фирма «Бего», Германия) – около 30 %, Бюгодент – 4 %, нержавеющей стали – до 10 %.

Примером современного безникелевого сплава может служить Херанеум SE и EH фирмы «Хереус Кульцер» (Германия). В настоящее время сотрудниками Московского медицинского Стоматологического института и Российской академии наук в эксперименте разработана безникелевая азотсодержащая сталь PC-1 для литых мостовидных и дуговых (бюгельных) протезов.

Марганец (Mn), входящий в состав стали, позволяет повысить прочность, улучшить показатели жидкотекучести. Сталь содержит 0,2 % азота, который повышает ее коррозионную стойкость, твердость, стабилизирует сталь и обеспечивает ей большой потенциал деформационного упрочнения. Азот в твердом растворе компенсирует отсутствие никеля, повышает токсикологические свойства. Присутствие азота также значительно улучшает характеристики упругости. Это обеспечивает стабильность сохранения формы в тонких ажурных конструкциях.

Сталь дает малую усадку (менее 2 %), что также обеспечивает точность и качество отливок. Хром является основным легирующим элементом коррозионно-стойкой стали, а также растворителем азота, и в сочетании с марганцем обеспечивает его необходимую концентрацию в стали [6]. Температура плавления нержавеющей стали составляет 1460...1500 °С.

3.4.3. Кобальтохромовые сплавы

Основу кобальтохромового сплава (КХС) составляет кобальт (66...67 %), обладающий высокими механическими качествами, а также хром (26...30 %), вводимый для придания сплаву твердости и повышения антикоррозийной стойкости. При содержании хрома свыше 30 % в сплаве образуется хрупкая фаза, что ухудшает механические свойства и литейные качества сплава. Никель (3...5 %) повышает пластичность, вязкость, ковкость сплава и тем самым улучшает его технологические свойства.

Согласно требованиям международного стандарта, содержание хрома, кобальта и никеля в сплавах должно быть в сумме не менее 85 %. Эти элементы образуют основную фазу – матрицу сплава.

Молибден (4...5,5 %) имеет большое значение для повышения прочности сплава за счет придания ему мелкозернистости. Марганец (0,5 %) увеличивает прочность, качество литья, понижает температуру плавления, способствует удалению токсичных сернистых соединений из сплава.

Присутствие углерода в кобальтохромовых сплавах снижает температуру плавления и улучшает жидкотекучесть сплава. Подобным действием обладает кремний и азот, в то же время увеличение кремния свыше 1 % и азота более 0,1 % ухудшает пластичность сплава.

При высокой температуре обжига керамических масс может произойти выделение углерода из сплава, который, внедряясь в керамику, влечет за собой появление в последней пузырей, что приводит к ослаблению металлочерамической связи.

В настоящее время безуглеродистые отечественные кобальтохромовые сплавы КХ-Дент и Целлит-К, подобные классическому сплаву Виталлиум, находят широкое применение при протезировании металло-керамическими протезами.

Температура плавления КХС составляет 1458 °С. Механическая вязкость сплавов хрома и кобальта в 2 раза выше таковой у сплавов золота. Минимальная величина предела прочности при растяжении, допускаемая спецификацией, составляет 630 МПа. Благодаря хорошим литейным и антикоррозийным свойствам сплав используется не только в ортопедической стоматологии для изготовления каркасов литых коронок, мостовидных и дуговых (бюгельных) протезов, съемных протезов с литыми базисами, но и в челюстно-лицевой хирургии при проведении остеосинтеза.

Сплав КХС выпускается в виде цилиндрических заготовок. Опыт его применения дал определенные положительные результаты и позволил начать работы по его совершенствованию. Недавно разработаны и внедрены в серийное производство новые сплавы, в том числе и для цельнолитых несъемных протезов [6].

3.4.4. Никельхромовые сплавы

Никельхромовые сплавы, в отличие от хромоникелевых сталей, не содержат углерода и широко применяются в технологии металло-керамических зубных протезов. К их основным элементам относятся никель (60...65 %), хром (23...26 %), молибден (6...11 %) и кремний (1,5...2 %). Наиболее популярным из этих сплавов является Вирон-88 фирмы «Бего» (Германия).

Сплавы НХ-Дент на никелехромовой основе для качественных металлокерамических коронок и небольших мостовидных протезов обладают высокой твердостью и прочностью. Каркасы протезов из них легко шлифуются и полируются.

Основные компоненты сплава НХ-Дент NSvac (мягкий) – никель (62 %), хром (25 %) и молибден (10 %). Он обладает высокой стабильностью формы и минимальной усадкой, что позволяет производить отливку мостовидных протезов большой протяженности в один прием. Аналог сплава Вирон-88 фирмы «Бего» (Германия).

Сплавы имеют хорошие литейные свойства – малую усадку и хорошую жидкотекучесть. Очень податливы в механической обработке. Сплавы на основе железа, никеля и хрома используются для изготовления литых одиночных коронок, литых коронок с пластмассовой облицовкой.

Хорошо известна роль оксидной пленки, обуславливающей химическую связь между металлом и керамикой. Однако для некоторых никелехромовых сплавов наличие оксидной пленки может иметь отрицательное значение, поскольку при высокой температуре обжига окислы

никеля и хрома растворяются в фарфоре, окрашивая его. Возрастание количества окиси хрома в фарфоре приводит к понижению его коэффициента термического расширения, что может явиться причиной откалывания керамики от металла.

Из отечественных сталей применяют стали марок 12Х19Н9Т, 12Х18Н10Т (в табл. 3.3 приведены химические составы этих сталей), это высоконикелевые стали структуры Cr-Ni с добавками титана. Малая склонность этих сталей к межкристаллической коррозии позволяет использовать их в агрессивных средах. Инструменты выдерживают длительную стерилизацию.

Хромоникелевая сталь 12Х18Н9Т (0,12 % С, 18 % Cr, 9 % Ni) не закаливается, отличается мягкостью и пластичностью, легко поддается штамповке. Хромоникелевая сталь широко применяется для изготовления зубных коронок и протезов, инъекционных игл, стерилизаторов, коробок для шприцев, трубчатых и других инструментов [3, 9].

Таблица 3.3

Химический состав коррозионно-стойких сталей

Марка	Состав, % по массе, max					
	C	Cr	Mn	Si	Ni	Ti
20Х13	0,20	13	0,8	0,8	–	–
30Х13	0,30	13	0,8	0,8	–	–
40Х13	0,40	13	0,8	0,8	–	–
12Х18Н9Т	0,12	18	2	0,8	9,0	~1
12Х18Н10Т	0,12	18	2	0,8	10	~1

3.4.5. Сплавы титана

Титан – химический элемент, с атомным номером – 22 и атомной массой – 47,867, и характеризуется гексагональной кристаллической структурой, электрическим сопротивлением – 0,420 МОм, температурой плавления – 1668 °С. Это светлый, бело-серебристый, блестящий, прочный (модуль Янга – 116 ГПа) металл. Титан и его сплавы обладают превосходным сопротивлением к коррозии, включая сопротивление к морской воде и хлору (почти столь же стойким, как у платины или золота), особенно устойчивы они к биологическим жидкостям, какими являются кровь и лимфа. Титан относится к так называемой группе капсульных материалов, при попадании в организм на поверхности в течение миллисекунд формируется инертная металлоксидная пленка (на основе TiO₂) толщиной 10...100 Å, которая служит барьером для дальнейшего взаимодействия с тканью. В свою очередь качество этой пленки определяет способность сопротивляться механической, химической, электрохимической деградации. Высокая коррозионная стойкость этого ме-

талла придает ему высокие биоинертные свойства и биосовместимость, а также и устойчивость к действию телесных жидкостей, многих растворов щелочей и кислот, за исключением концентрированной серной, плавиковой, соляной и фосфорной кислот.

Титан обычно используется в медицине в виде сплавов (часто с железом, алюминием и ванадием). Он быстро окисляется на воздухе, формируя на своей поверхности диоксидовую пленку. Легкий, прочный и полностью биосовместимый, титан является одним из немногих материалов, которые по природе своей отвечают требованиям имплантации в человеческое тело. Соотношение прочности и веса титановых сплавов медицинского качества значительно выше по сравнению с нержавеющей сталью. Разнообразие существующих титановых сплавов позволяет специалистам и разработчикам в области медицины выбирать материалы и формы, которые приспособлены к нуждам данной области применения.

При температуре 882,5 °С титан переходит из одного кристаллического состояния в другое, из альфа-титана с гексагональной кристаллической решеткой в бетта-титан с кубической, что влечет за собой не только изменение его физических параметров, но и увеличение на 17 % его объема. По этой причине в композиции с титаном необходимо использование специальных керамик, температура обжига которых должна находиться ниже 880 °С.

Наряду с биологической инертностью сплавы титана обладают высокими технологическими и физико-механическими свойствами. Титан листовой марки ВТ-100 используется для изготовления штампованных коронок (толщина 0,14...0,28 мм), штампованных базисов (0,35...0,4 мм) съемных протезов, имплантатов различных конструкций. Для имплантации применяется также титан ВТ-6.

Для изготовления литых коронок, мостовидных протезов, каркасов дуговых (бюгельных), шинирующих протезов, литых металлических базисов применяется литевой титан ВТ-5Л. Температура плавления титанового сплава составляет 1640 °С.

Съемные зубные протезы с тонколистовыми титановыми базисами толщиной 0,3...0,7 мм имеют следующие основные преимущества перед протезами с базисами из других материалов:

- абсолютную инертность к тканям полости рта. Это полностью исключает возможность аллергической реакции на никель и хром, которые входят в состав металлических базисов из других сплавов;
- отсутствие токсического, термоизолирующего и аллергического воздействий, которые свойственны пластмассовым базисам;
- малую толщину и массу при достаточной жесткости базиса – благодаря высокой прочности титана;

- высокую точность воспроизведения мельчайших деталей рельефа протезного ложа, недостижимую для пластмассовых и литых базисов из других металлов;

- существенное облегчение в привыкании пациента к протезу;
- сохранение хорошей дикции и восприятия вкуса пищи.

Состав и механические свойства ряда марок титана, применяемых в медицине, представлены в табл. 3.4, 3.5, 3.6 и 3.7.

Таблица 3.4

Состав, механические свойства и нормативы титана высокой чистоты

Марка	Состав, % по массе, max					Свойства			Страна, стандарт
	Fe	C	N	O	H	σ_r , МПа	σ_s , МПа	θ , %	
Grade1	0,20	0,10	0,05	0,25	0,015	270...380	280	22	США, ASTM
Grade2	0,20	0,10	0,05	0,25	0,015	280...450	350	20	США, ASTM
Grade3	0,30	0,10	0,07	0,35	0,015	350...520	420	18	США, ASTM
Grade4	0,50	0,15	0,07	0,45	0,015	500...600	560	15	США, ASTM
BT1-00	0,12	0,05	0,04	0,10	0,018	270	300	30	Россия, ГОСТ
BT1-0	0,18	0,07	0,04	0,12	0,010	290	400	30	Россия, ГОСТ

Таблица 3.5

Химический состав титановых сплавов по ГОСТ 19807–91

Элемент	Титановый сплав BT 1-0 (%)	Титановый сплав BT 1-00 (%)	Титановый сплав BT-6 (%)
Азот	0,04	0,04	0,05
Углерод	0,07	0,05	0,1
Водород	0,01	0,008	0,015
Железо	0,25	0,15	0,6
Кислород	0,2	0,1	0,2
Алюминий	нет	нет	5,3...6,8
Ванадий	нет	нет	3,5...4,5
Цирконий	нет	нет	0,3
Другие примеси*	0,3	0,1	0,3

Примечание. * – В титане марки BT 1-00 допускается массовая доля алюминия не более 0,3 %, в титане марки BT 1-0 – не более 0,7 %

Таблица 3.6

Химический состав титана по ISO 5832/II и ASTM F 67-89

Элемент	Grade 1, %	Grade 2, %	Grade 3, %	Grade 4, %	Ti-6Al-4V, %
Азот	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Углерод	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Водород	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Железо	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
Кислород	0,18	0,25	0,35	0,4...0,5	0,2
Алюминий	нет	нет	нет	нет	5,5...6,75
Ванадий	нет	нет	нет	нет	3,5...4,5

Таблица 3.7

Механические свойства титановых сплавов по ГОСТ 19807-91

Показатели механических свойств	Титановый сплав BT 1-0 (МПа)	Титановый сплав BT 1-00 (МПа)	Титановый сплав BT-6 (МПа)
Предел прочности на растяжение	200...400	400...550	850...1000
Предел текучести	350	250	—

Самым прочным из рассмотренных материалов является сплав Ti-6Al-4V (отечественный аналог BT-6). Увеличение прочности достигается за счет введения в его состав алюминия и ванадия. Однако данный сплав относится к биоматериалам первого поколения и содержащийся в нем ванадий должен вызывать опасения из-за токсического действия на биологические объекты. С этой же точки зрения отечественные сплавы BT 1-0 и BT 1-00 не могут считаться оптимальными, так как существующие стандарты допускают в них содержание алюминия, который хоть и не является токсичным элементом, как ванадий, но приводит к значительному загрязнению тканей.

Таким образом, с точки зрения лучшей биологической совместимости более перспективными представляются вещества, относящиеся к группе «чистого» титана. Необходимо отметить, что когда говорят о «чистом» титане, имеют в виду одну из четырех марок титана, допущенных для введения в ткани организма в соответствии с международными стандартами. Как видно из приведенных выше данных, они различны по химическому составу, который и определяет биологическую совместимость и механические свойства. Важен также вопрос о прочности этих материалов. Лучшими характеристиками в этом отношении обладает титан класса 4.

При рассмотрении его химического состава можно отметить, что в титане этой марки увеличено содержание кислорода и железа. При со-

поставлении зарубежных и отечественных стандартов можно отметить, что разрешенные для клинического применения в нашей стране титановые сплавы BT 1-0 и BT 1-00 практически соответствуют маркам «чистого» титана Grade 1 и 2. Пониженное содержание кислорода и железа в этих марках приводит к снижению их прочностных свойств, что не может считаться благоприятным. Хотя у титана марки BT 1-00 верхняя граница предела прочности на растяжение соответствует аналогичному показателю Grade 4, предел текучести при этом у отечественного сплава почти в два раза ниже. Кроме того, в его состав может входить алюминий, что, как указывалось выше, нежелательно.

Таким образом, можно утверждать, что лучшим материалом для изготовления дентальных имплантатов на сегодняшний день является «чистый» титан класса 4 по стандарту ASTM, так как он:

- не содержит токсичного ванадия, как, например, сплав Ti-6Al-4V;
- содержит Fe (измеряемый в десятых долях %). Наличие в его составе Fe не может считаться отрицательным, так как даже в случае возможного выхода ионов железа в окружающие ткани воздействие их на ткани не является токсичным, как у ванадия;
- обладает лучшими прочностными свойствами по сравнению с другими материалами группы «чистого» титана;

Использование отечественных сплавов BT 1-0 и BT 1-00 менее предпочтительно, чем титана класса 4 по стандарту ASTM, но лучше, чем сплава Ti-6Al-4V.

В стоматологии в качестве материалов для имплантатов применяется пористый титан, а также никелид титана, который обладает памятью формы [3]. Титановые сплавы применяются для изготовления имплантатов, надкостных фиксаторов, зеркал, ранорасширителей, гвоздей для остеосинтеза, а также инструментов для различных областей хирургической медицины. По всему миру каждый год имплантируются более 1000 тонн титановых приспособлений различных наименований и назначения. Потребности в замене суставов продолжают расти, т. к. продолжительность жизни увеличивается, а люди все чаще получают повреждения в результате занятия тяжелыми видами спорта, получают серьезные травмы в автомобильных авариях и других происшествиях.

Согласно ISO TK 150 в качестве имплантатов для хирургии разрешены следующие металлы и сплавы:

- сталь нержавеющей деформируемая (МС 5832/1-87);
- деформируемая нержавеющая сталь с высоким содержанием азота (ПМС 5832/9-90);
- литейный кобальтовый сплав, легированный хромом и молибденом (ПМС 5832/3-95, МС 5832/3-90);

- деформируемый кобальтовый сплав, легированный хромом, вольфрамом и никелем (МС 5832/5-78);
- деформированный кобальтовый сплав, легированный никелем, хромом и молибденом (МС 5832/5-80);
- холодноформованный кобальтовый сплав, легированный хромом, никелем, молибденом и железом (МС 5832/7-94);
- деформируемый кобальтовый сплав, легированный никелем, хромом, молибденом, вольфрамом и железом (МС 5832/8-87);
- деформируемый кобальтовый сплав, легированный хромом и молибденом (ПМС 5832-92);
- нелегированный титан (МС 5832/2-78).
- деформируемый титановый сплав, легированный алюминием и железом (ПМС 5832/1-95, МС 5832-10-93);
- деформируемый титановый сплав, легированный алюминием и ниобием (МС 5832/11-93) и др.

В настоящее время разрабатываются **наноструктурированные материалы** для применения в медицине. Прогнозируется, что в частности титановые сплавы с покрытиями должны обеспечить повышение прочностных характеристик, уменьшение материалоемкости и веса конструкций, повысить интеграционный потенциал костных имплантатов в клеточно-тканевой среде, обеспечить заданный уровень резорбции анионозамещенной кальций-фосфатной керамики.

Наноструктурный титан

Для повышения прочностных свойств биологически совместимого чистого титана ВТ1-0 и ВТ1-00 используются методы интенсивной пластической деформации, что позволило сформировать по всему объему заготовки субмикроструктурное или наноструктурное состояние. Уникальные физико-механические свойства обусловлены большой протяженностью внутренних поверхностей раздела – границ зерен. Для сравнения в табл. 3.8 представлены характеристики титана ВТ1-0 в крупнокристаллическом и наноструктурном состояниях.

Таблица 3.8

Механические характеристики титана ВТ1-0 в крупнокристаллическом и наноструктурном состояниях и титановых сплавов ВТ-6 и ВТ-16

Материал	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	H_μ , МПа
Крупнокристаллический титан ВТ1-0	380	460	26	1700
Наноструктурный титан ВТ1-0	1100	1160	6	3300
Сплав ВТ-6	1010	1100	>6	3500
Сплав ВТ-16	1000	1050	>10	3400
$\sigma_{0,2}$ – предел текучести, σ_b – предел прочности, δ – пластичность, H_μ – микротвердость				

В настоящее время разработан ряд методов интенсивной пластической деформации:

- равноканальное угловое прессование (размер зерна 200...300 нм);
- всестороннее прессование (со ступенчатым понижением температуры в диапазоне $(0,45...0,15)T_{пл}$, размер зерно-субзеренной структуры 200...300 нм);
- многоэтапное всестороннее изотермическое прессование (скорость прессования $10^{-3}...10^{-2} \text{ C}^{-1}$ со ступенчатым понижением температуры, (размер зерно-субзеренной структуры до 100 нм и менее);
- многократное одноосное прессование со сменой оси деформации;
- ковка и их комбинации.

Технология получения наноструктурных объемных материалов позволяет достичь для титана механических свойств не только сопоставимых, но и выше соответствующих свойств высоколегированных титановых сплавов.

Наноструктурированный титановый $\alpha + \beta$ -сплав BT16 должен обеспечивать: предел текучести не менее 1250 МПа, предел прочности не менее 1350 МПа, относительное удлинение не менее 12 %, относительное сужение не менее 50 %, ударная вязкость не менее 30 Дж/см², предел выносливости не менее 700 МПа, сопротивление срезам не менее 850 МПа.

Многофункциональные покрытия на поверхности титановых имплантатов должны иметь следующие характеристики:

- биорезорбируемые наноструктурированные покрытия из кальций-фосфатной керамики должны иметь адгезионную прочность не менее 25 МПа, оптимальную пористость, остеоиндуктивность и остеокондуктивность;
- биоактивные наноструктурные покрытия на основе тугоплавких соединений с биологически активной неорганической матрицей должны обеспечить ускорение адаптации искусственных имплантатов к живым тканям в 1,2–1,5 раза и увеличение срока их службы в 1,3–1,5 раза за счет достижения комплекса физических, механических, трибологических и биологических свойств:
 - твердость 20...30 ГПа;
 - модуль упругости 150...300 ГПа;
 - адгезионная прочность $> 30 \text{ Н}$;
 - коэффициент трения в различных биологических средах 0,1–0,25;
 - скорость износа ($< 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$);
 - стойкость к упругой деформации разрушения $(H/E) > 0,1$;
 - стойкость к пластической деформации $(H^3/E^2) > 0,2 \text{ ГПа}$;
 - отрицательный заряд поверхности при кислотности среды $\text{pH} = 6\text{--}8$;

- наличие потенциала коррозии положительнее $-0,2$ В при проведении электрохимических испытаний согласно ГОСТ Р ИСО 10993-15-2001;
- скорость коррозии менее $0,05$ мкм/год в различных биологических средах; контактный угол смачивания $< 90^\circ$;
- биоактивность; биосовместимость; отсутствие токсичности.

Разрабатываемые процессы получения нового поколения титановых имплантатов должны использовать современные технологии:

- формирования объемного ультрамелкозернистого и наноструктурированного состояния в титане и его сплавах методами интенсивной пластической деформации в сочетании с механотермическими обработками;
- модифицирования поверхности и нанесения биопокрытий методами микродугового оксидирования, ионно-плазменного осаждения при ассистировании потоком высокоэнергетических ионов металлов, золь-гель синтеза, высокодозовой ионной имплантации и электронно-пучкового плавления;
- получения анионозамещенных фосфатов кальция с заданным уровнем допирования.

В последние годы особый интерес вызывают работы по наноструктурированию титановых имплантатов путем вакуумного лазерного напыления на его поверхность, с помощью которого можно создавать сложные трехмерные (3D-технология) структуры, которые благодаря мезамеханическим воздействиям на окружающие ткани или стволовые клетки изменяют их фенотип с формированием, например, зубной, костной или хрящевой тканей.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое полимеры?
2. Какие добавки-модификаторы для изготовления полимеров вам известны?
3. По какому принципу классифицируют полимеры? Какие вам известны основные типы полимеров?
4. Какие стоматологические материалы называют композиционными?
5. По каким признакам классифицируют композиционные материалы?
6. Перечислите основные свойства композиционных материалов.
7. Дайте определение стоматологических цементав.
8. Классификация цементав.
9. Какие сплавы применяют в ортопедической стоматологии?
10. Дайте определение нержавеющей стали.
11. Сплавы на основе кобальта и никеля.
12. Сплавы титана.

Глава 4

ИЗДЕЛИЯ И ИМПЛАНТАТЫ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

4.1. Стандартные искусственные фарфоровые зубы и коронки

Стандартные искусственные фарфоровые зубы являются одним из основных элементов полных и частичных съемных пластиночных и дуговых (бюгельных) протезов (рис. 4.1).

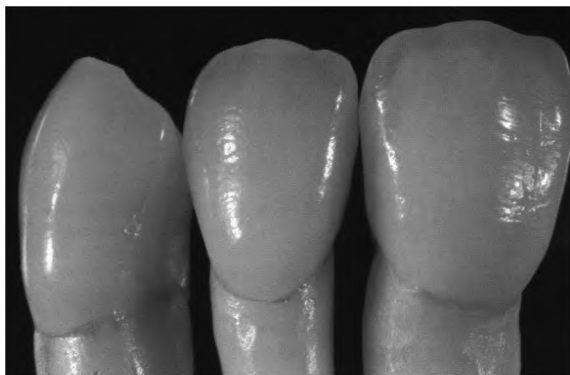


Рис. 4.1. Стандартные фарфоровые зубы

Их основным преимуществом перед металлическими и полимерными искусственными зубами является высокая имитирующая способность. Цветостойкость фарфора также вне конкуренции. Кроме того, фарфор индифферентен для организма человека. [5, 6, 20].

Из недостатков фарфоровых зубов следует отметить их хрупкость, недостаточно прочное соединение с базисом протеза, низкую стираемость, более сложную, чем у полимерных зубов, технологию изготовления.

Искусственные зубы из фарфора заводского изготовления подвергаются обжигу по специальному режиму. Сырье для фарфоровых масс изготавливают из различных компонентов и называют шихтой. Как уже упоминалось, основными компонентами фарфоровой шихты являются полевые шпаты, кварц и каолин. Введением в состав шихты легкоплавких добавок (плавней), к которым относятся борная кислота, карбонат лития, окись магния и карбонат натрия, регулируют температуру плавления. Из фритты путем добавления пластификаторов (крахмальный клейстер, красители и пр.) готовят формовочную массу для изготовления искусственных зубов из фарфора в заводских условиях. В последние годы на заводах применяется вакуумный обжиг фарфоровых зубов.

Фарфоровые зубы выпускаются различных фасонов и цветов. Имеется 9 цветовых оттенков, которые соответствуют шкале расцветок фарфоровых зубов.

В качестве эталона при подборе фасонов и расцветок зубов анатомической формы используется альбом фарфоровых зубов. Кроме того, для подбора цвета используется шкала расцветок фарфоровых зубов, которая представлена в виде центральных резцов девяти цветовых оттенков (от № 1 до 9).

Стандартные фарфоровые коронки с прилагаемыми к ним металлическими штифтами получили свое название по имени их изобретателей – коронки Логана, Дэвиса, Бонвиля и др. Они применяются для замещения дефектов коронковой части зубов.

4.2. Фарфоровые коронки индивидуального изготовления

Для обжига фарфоровой коронки необходимо прочное основание – матрица, которая должна выдерживать температуру обжига фарфора, не искажать цвета и внутренних параметров коронки. Этим требованиям полностью отвечает матрица, изготовленная из платины. Кроме того, данный металл имеет высокую температуру плавления (1773,5 °C) и не образует окрашенных оксидов. Он легко валцуется в тонкую, но достаточно жесткую фольгу (0,025 мм). Коэффициент термического расширения его соответствует таковому у фарфоровой массы. Платиновая фольга легко отделяется от готовой обожженной коронки. Ее остатки могут быть переплавлены и превращены в новую фольгу.

Основные технологические операции при изготовлении фарфоровой коронки:

- 1) подготовка платиновой матрицы, которая устанавливается на модель зуба;
- 2) нанесение на матрицу фарфоровой массы. Предварительно фарфоровый порошок замешивают с дистиллированной водой до консистенции густой суспензии и с помощью специального шпателя и колонковой кисточки наносят на матрицу;
- 3) проведение обжигов.

Обычно при изготовлении фарфоровой коронки проводят 3–4 обжига по рекомендованному изготовителем режиму:

1. При первом обжиге в условиях вакуума осуществляют термообработку внутреннего слоя коронки (если при осмотре обожженной коронки выявлены трещины, то их расширяют, вновь заполняют фарфоровой суспензией и проводят дополнительный обжиг в том же режиме).

2. При втором обжиге в условиях вакуума, добиваются получения предварительной формы коронки. Этот этап является наиболее трудоемким и сложным. Он включает в себя моделирование коронки из дентинной и прозрачной масс, обжиг и коррекцию формы коронки шлифованием. Учитывая последующую усадку материала в процессе обжига (на 30...35 %), моделируемую коронку увеличивают соответственно на 1/3 размера.

При необходимости на коронке имитируют «меловые пятна», трещины и др. индивидуальные особенности зуба. После обжига зубной техник проводит коррекцию коронки, придавая ей конечную форму, а врач в кабинете проверяет качество изготовления (цвет, форма, размеры). Перед следующим обжигом для повышения эстетических свойств коронки используют специальный набор красителей для подкрашивания фарфора.

Набор красителей предназначен для подкрашивания несъемных протезов (одиночных фарфоровых коронок и фарфоровой облицовки металлокерамических протезов). Красители – тонкомолотые боросиликатные стекла (майоликовые глазури), наносятся тонким слоем на поверхность зубных протезов из фарфоровых масс и закрепляются обжигом при определенной температуре в зависимости от температуры глазурования применяемой фарфоровой массы (850...1020 °C).

3. При третьем обжиге (в атмосферных условиях) проводят глазурование.

Основными недостатками фарфоровых коронок являются:

- хрупкость;
- плохое краевое прилегание;
- высокая абразивность, сказывающаяся на зубах-антагонистах.

Металлокерамические коронки, которые являются альтернативой фарфоровым, обладают большей прочностью и лучшим краевым прилеганием, а также требуют препарирования оральной поверхности зубов в меньшем объеме [6].

4.3. Комбинация фарфора с металлом (металлокерамика)

Металлокерамика – технологическое объединение двух материалов – металлического сплава и стоматологического фарфора или ситалла, – в котором металл служит каркасом, а фарфор или ситалл – облицовкой. Достоинства таких протезов очевидны: они сочетают в себе преимущества цельнолитых протезов перед штампованно-паяными (точность изготовления, прочность, отсутствие припоя и др.), а также высокие эстетические и оптимальные токсикологические свойства фарфора [6, 10]. Следует отметить, что даже химический чистый титан типа

BT-00, BT-1, несмотря на относительно высокие механические свойства, все же обладает рядом недостатков. В первую очередь это связывают с тем, что оксидная пленка весьма тонкая и хрупкая. При механических нагрузках она быстро растрескивается и Ti попадает в окружающие жидкости и ткани, что приводит к развитию негативных реакции, т. к. данный металл чрезвычайно химически агрессивный. Кроме того, это может вызывать нежелательные электрофизиологические реакции, металлозы, остеопороз, расшатывание имплантатов и их выпадение или механическое разрушение при нагрузках.

4.3.1. Материалы для облицовки металла

Эстетические свойства комбинированного протеза определяются качеством керамической облицовки.

Облицовка – покрытие поверхности изделия природным или искусственным материалом, который отличается эксплуатационными (защитными) и декоративными качествами.

Долговечность сохранения эстетических свойств протеза зависит от надежности соединения облицовки с металлическим каркасом и способности материала облицовки сохранять первоначальный цвет и основные физико-химические свойства при функционировании в условиях полости рта. Исходя из этих определяющих положений, можно перечислить следующие основные требования к материалам для облицовки:

- 1) отсутствие токсичности;
- 2) наличие комплекса физико-механических показателей (прочность при изгибе, сжатии, ударе; стойкость к стиранию и др.);
- 3) способность к окрашиванию в цвета, которые имитируют окраску твердых тканей зуба;
- 4) прочность адгезионного соединения с металлом каркаса протеза;
- 5) способность сохранять адгезионное соединение при высокой влажности, температурных колебаниях и жевательных нагрузках;
- 6) обеспечение оптимальных эстетических свойств конструкции;
- 7) коэффициенты термического расширения металла и облицовочного материала должны быть близки друг к другу;
- 8) простота приготовления, нанесения и обжига;
- 9) наличие большого рабочего интервала использования (возможность использовать массу через несколько часов после ее приготовления).

Высокая твердость и износостойкость, уникальная водостойкость и прекрасные эстетические свойства позволяют считать керамику оптимальным облицовочным материалом.

Практически создание фарфоровой массы для металлокерамики включает в себе разработку не менее трех масс (грунтовой, дентинной

и эмалевой), каждая из которых имеет свои особенности в составе и технологии.

Технология обжига фарфоровой массы для металлокерамики аналогична технологии получения индивидуальных фарфоровых коронок, приведенной выше.

Температура обжига распространенных фарфоровых масс для металлокерамики не превышает 980 °С. Она значительно ниже точки плавления применяемых сплавов (1100...1300 °С).

Фарфоровое покрытие выполняется многослойным и состоит из следующих компонентов:

- **непрозрачной грунтовой массы** (толщиной 0,2...0,3 мм), которая маскирует металлический каркас и обеспечивает прочную связь фарфора с поверхностью сплава (для повышения прочности сцепления и замутнения в грунтовую массу вводят ряд добавок). Эта масса обладает флюоресцирующим эффектом (см. ниже) и может быть стандартно или интенсивно окрашена;

- **полупрозрачного дентинного слоя** (толщиной 0,65...0,8 мм). Это основной, самый массивный слой коронки, он определяет форму готовой конструкции;

- **прозрачного слоя**, имитирующего режущий край зуба с эффектом люминесценции. **Люминесценция** – свечение вещества под действием падающего света, причем спектральный состав излучаемого света отличается от спектрального состава света, вызвавшего свечение. Люминесценция – процесс, обратный поглощению. Если при поглощении кванта света $h\nu_1$ происходит возбуждение электронов, сопровождающееся их переходом на энергетически более высокие уровни, то люминесценция обусловлена обратным переходом электронов из возбужденного состояния в исходное с испусканием кванта света $h\nu_2$.

В современные керамические материалы, кроме того, включаются так называемые краевые или плечевые массы для формирования края коронки.

4.3.2. Классификация материалов для облицовки металлической коронки

Все многообразие стоматологических фарфоровых масс можно классифицировать по самым разным признакам.

1. По назначению:

а) только для облицовки цельнолитых каркасов металлических протезов (например, масса IPS-Классик фирмы «Ивоклар», Лихтенштейн; массы фирмы «Вита», Германия и др.);

б) только для изготовления цельнокерамических (безметалловых) одиночных несъемных протезов (например, массы Витадур, Витадур N,

NBK 1000, OPC и его последующая модификация Оптэк, Хай-Керам и его последующая модификация Ин-Керам на основе оксида алюминия);

в) для облицовки цельнолитых каркасов металлических протезов и для изготовления цельнокерамических (безметалловых) одиночных несъемных протезов (например, масса Дуцерам фирмы «Дуцера», Германия).

2. По комплектации

Материалы в наборе могут быть представлены:

а) в виде порошка, расфасованного в емкости (бутылочки, банки) и требующего последующего замешивания с жидкостью, т. е. в форме «полуфабриката»;

б) в виде пасты, расфасованной в специальные шприцы-контейнеры и готовой к применению.

3. По прочностным физико-механическим показателям

Исследованиями прочности при изгибе различных фарфоровых масс установлено, что этот показатель для фарфоровых масс различен:

- для обычных грунтовых фарфоров – 110 МПа;
- для алюмооксидных (NBK 1000, Витадур-N) – 116 МПа;
- для высокоглиноземистых фарфоров (Вита Хай-Керам и Церестор) – 150 МПа;
- для стеклокерамического литьевого материала Дикор – 240 МПа;

4. По технологии изготовления:

а) нанесение слоев облицовки: трехслойная методика, двуслойная, однослойная из нейтрального цвета с последующим раскрашиванием. Известные наборы керамических масс Вита – VMK, Биодент и др. основаны на технике послойного нанесения керамики. Фирмой «Дэ-Трэй/Дентсплай» (США) был предложен метод раскрашивания поверхности коронки, которая, в отличие от техники послойного нанесения, полностью изготовлена из керамики нейтрального цвета. Окончательный цвет придают с помощью раскрашивания поверхности коронки. При этом способ изготовления металлического каркаса аналогичен технике, применяемой в металлокерамике, но нанесение керамической массы имеет свои особенности;

б) режимы обжига: стандартные высокотемпературные, например IPS-Классик, или низкотемпературные – масса Дуцерам LFC.

5. По цветовой шкале: Хромоскоп, Вита-Люмин-Вакуум, Биодент, Кераскоп и др. [6].

Связь между металлом (сплавом) и фарфором может быть механической и химической. Важную роль в получении качественного металлокерамического протеза играет создание пограничного слоя между металлическим каркасом и фарфоровой массой. Из-за диффузии эле-

ментов от фарфора к сплаву и от сплава к фарфору на поверхности раздела благородного металла и керамики образуется постоянная электронная структура [10, 21].

Однако на поверхности раздела благородного сплава и керамики такой структуры не существует. Для улучшения сцепления фарфора с золотом применяют специальные дополнительные связывающие агенты, которые наносят на поверхность металла перед нанесением фарфора.

Важную роль играет оксидная пленка, которая обуславливает химическую связь между металлом и фарфором. Однако для некоторых никельхромовых сплавов наличие окисной пленки может иметь отрицательное значение, поскольку при высокой температуре обжига оксиды никеля и хрома растворяются в фарфоре.

Для того чтобы образовалась прочная связь между металлом и фарфором на поверхности их раздела, необходимо прочное химическое соединение металла и оксидной пленки. В последнее время находит распространение мнение о том, что прочность сцепления фарфора с поверхностью благородных сплавов достигается в основном за счет механических факторов.

К механическим способам обработки относится обработка поверхности в специальном пескоструйном аппарате. При этом частицы абразива эффективно удаляют загрязнения, и поверхность приобретает шероховатость. Следует помнить, что неосторожное пескоструйное удаление оксидной пленки с внутренних поверхностей коронок, особенно при давлении воздуха в струйном аппарате более 40 МПа и использовании грубого песка с диаметром частиц свыше 250 мкм, является одной из причин перегрева металла, что приводит в дальнейшем к сколу керамического покрытия. Кроме того, тонкостенные изделия в конструкции могут деформироваться под воздействием ударов частиц абразива.

4.3.3. Подготовка поверхности для нанесения стеклокерамического покрытия

Пескоструйная обработка. Пескоструйная обработка перед нанесением бондингового слоя при керамическом покрытии, так же как и при облицовке композитными материалами, должна соответствовать следующим требованиям:

- Чистый, только одноразовый оксид алюминия.
 - Максимальная величина зерна песка 150 мкм, оптимально 110...125 мкм.
 - Максимальное давление из карандаша 2 бара.
 - Направление потока песка под прямым углом к поверхности.
- После обработки необходимо оставить обработанный объект на 5...10 мин для пассивирования, после чего произвести чистку поверхности паром.

Оксидный обжиг применяют для сплавов типа нержавеющей стали, при подготовке титана оксидный обжиг или похожие процедуры полностью исключаются. Использование кислот или травление в этом случае также полностью исключено.

После струйной обработки каркас необходимо очистить в дистиллированной воде. Для этих целей можно использовать очистку в ультразвуковой ванне.

Химическая обработка изделия, предназначенного к покрытию фарфором, осуществляется в растворе щелочей или кислот, концентрация которых зависит от свойств металла (сплава). Для этих целей применяют обезжиривающие, травящие и комбинированные растворы. В процессе химической обработки необходимо удалить оксидную пленку, которая препятствует соединению с фарфоровой массой. При этом используются концентрированные растворы неорганических кислот – серной, азотной, соляной.

Покрытие каркаса фарфоровой массой проводят в определенной технологической последовательности. Для каждого слоя изготавливают водные или спиртовые суспензии. Сначала на металлическую подложку наносят грунтовый слой и обжигают при температуре 950...960 °С. Температура может быть высокой, но не более 1000 °С. Затем наносят второй (дентиновый) слой и коронку обжигают при температуре меньшей, чем температура обжига грунтового слоя: 920...940 °С. Обжиг эмаливого слоя ведут при еще более низкой температуре.

Обжиг слоев фарфоровой массы, наносимой на металл, может производиться в разных печах – с горизонтальным или вертикальным муфелем – в строгом соответствии с рекомендациями производителя масс. Однако следует помнить, что для вакуумной печи существенным оценочным параметром (критерием) является показатель подъема температуры рабочей камеры – градусов в минуту.

Прочностные показатели металлокерамических конструкций условно можно определить как суммарный критерий физико-механических показателей используемых сплавов, прочности керамического покрытия и механического соединения сплава и массы.

Немаловажную роль в надежном соединении фарфора со сплавом играет дисперсность керамических масс. Поэтому подбор правильного соотношения мелкой (1...5 мкм) и крупной (30...40 мкм) фракций позволяет значительно увеличить сцепление керамики с металлом.

Прочность соединения металла с керамикой зависит и от структуры керамики, состоящей из двух фаз: аморфной, представляющей собой стекло, и кристаллической, состоящей в основном из лейцита. Эти фазы при высоких температурах расширяются по-разному. Коэффициент термического расширения стекла равен $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, а лейцита – $20 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Меняя соотношение стекла и лейцита, можно получить необходимый коэффициент термического расширения керамики.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамических масс всегда немного ниже такового сплавов металлов. В результате этого облицовка испытывает легкое напряжение сжатия. ТКЛР имеющихся на рынке металлических сплавов в зависимости от их состава варьируются в пределах $14,0 \dots 16,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при температуре $100 \dots 600 \text{ } ^\circ\text{C}$. Различия коэффициентов термического расширения керамики и металла влекут за собой появление дефектов на протезе.

По внешнему виду дефектов можно определить причину их образования:

- если ТКЛР сплава больше такового у керамики, то при охлаждении керамика подвергается воздействию сжимающих напряжений, что может вызвать ее сколы;
- если ТКЛР сплава меньше такового у керамики, то при охлаждении возникают растягивающие напряжения, которые могут привести к растрескиванию покрытия.

Таким образом, несоблюдение технологии производства, т. е. изменение в конечном счете различных показателей всех вышеперечисленных составляющих, приводит к нарушению монолитности и целостности металлокерамической конструкции – к сколу покрытия.

Причин откалывания керамических покрытий несколько:

- 1) неправильная моделировка каркаса;
- 2) неправильная струйная обработка металлической поверхности каркаса;
- 3) слишком гладкая поверхность каркаса из неблагородных сплавов;
- 4) загрязнение каркаса;
- 5) ошибки при нанесении грунтового слоя покрытия;
- 6) ошибки при обжиге и охлаждении покрытия;
- 7) чрезмерное число обжигов с целью корректирования формы и цвета;
- 8) возникновение внутренних напряжений в каркасе протеза при его наложении из-за ошибок при подготовке опорных зубов и припасовки каркаса [6].

4.4. Изделия из ситаллов

Использование ZrO_2 в стоматологии

Технология зубных протезов из биологически инертных ситаллов включает в себя ряд последовательных процессов: подготовку сырьевых материалов, приготовление шихты, варку стекломассы и глазурей, литье, кристаллизацию отливок, уточнение цвета готовых изделий.

Сырьевые материалы предварительно высушиваются при 100–110 °С в сушильных шкафах.

Приготовление шихты предусматривает весовое дозирование, перемешивание шихты в барабанах на валковых мельницах в течение 40...45 мин до получения гомогенной смеси. Смесь увлажняется до 8 % и фасуется в брикеты по 100...120 г. Состав шихты для получения стеклогранулята представлен в табл. 4.1. Варка стекол осуществляется в электрической печи непрерывного действия в течение 2–2,5 ч при температуре 1250 ± 20 °С. При этом в печи создается слабовосстановительная газовая среда путем ввода в состав шихты углерода. После варки стекло выливается в емкость с водой для получения стеклогранулята, который подсушивается и в готовом виде расфасовывается. Варка небольшого количества стекла производится в электрической печи с карборундовыми нагревателями в алундовых тиглях.

Таблица 4.1

*Состав шихты для получения стеклогранулята
и для приготовления глазурей*

Компоненты стеклогранулята, мас. %		Компоненты глазури, мас. %	
SiO ₂	78,5	SiO ₂	54,0
Al ₂ O ₃	4,0	Al ₂ O ₃	12,0
K ₂ O	2,5	B ₂ O ₃	10,0
Li ₂ O	12,0	MgO	0,1
P ₂ O ₅	3,0	K ₂ O	13,0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,1...0,2	Na ₂ O	7,0
CuSO ₄	0,003...0,01	ZnO	1,2
Au	0,0024	CaF	5,0
Ag	0,012	Fe ₂ O ₃	0,8...3,0
		Cu ₂ O	0,005...0,5
		Ag	0,05...0,5

Варку глазури осуществляют после загрузки шихты в электрическую печь, разогретую до 1250 °С, в алундовых тиглях емкостью 1...2 л. Грануляция глазури производится путем выливания расплава в воду. После сушки выполняют тонкий сухой помол глазури или помол в нейтральной жидкости в шаровой мельнице с последующей фасовкой по 20...30 г. Глазурь наносится на изделие в виде пасты порошка и пластификатора – глицерина со спиртом.

После подготовки полости рта к протезированию и получения оттисков известным способом проводятся операции, связанные с изготовлением протезов методом литья.

Известны Сикор (ситалл для коронок), Симет (для ситалло-металлических протезов), литьевой ситалл. Все они разработаны в ММСИ им. Н. А. Семашко и Алма-Атинском медицинском институте.

Ситаллы в чистом виде и с добавлением гидроксилapatита (так называемые биоситаллы) применяются в качестве имплантатов как для опоры зубных протезов, так и при альвеолопластике.

4.5. Бескаркасная керамика. Свойства и изготовление

Безметалловая керамика, или бескаркасная керамика, – новейшее достижение в стоматологии, которое позволяет изготовить легкие, надежные и эстетические протезы. Безметалловая керамика абсолютно безвредна для организма. Из-за отсутствия металла не окрашивается краевая десна, данная керамика имеет ту же степень преломления света, что и эмаль зуба, в связи с большей амортизирующей способностью, чем металлокерамика, мягче передается жевательное давление на опорные зубы, разгружается пародонт.

Данный вид протезирования позволяет достигнуть оптимального функционального и эстетического результата, к тому же керамика является единственным материалом, который не вызывает аллергической реакции. Безметалловые цельнокерамические коронки (можно также встретить «коронки Да Винчи») могут удовлетворить требования пациентов, благодаря улучшенной эстетике, так как они не препятствуют сквозному прохождению света сквозь зуб. В качестве каркаса применяется достаточно прочная основа из особой керамики. Эта технология позволяет решить проблемы передних зубов на высоком эстетическом уровне. Внешне коронка, изготовленная из безметалловой керамики, с учетом индивидуальных особенностей естественных зубов, неотличима от живого зуба пациента.

Коронки из безметалловой керамики изготавливаются строго в соответствии с формой и цветом зубов. Однако необходимо помнить, что практичность в использовании важна не менее, чем красота. Еще совсем недавно считалось, что коронки из безметалловой керамики можно ставить только на передние зубы, то есть использовать ее можно было скорее из эстетических соображений. Безметалловая керамика не была рассчитана на нагрузки, которые приходится выдерживать жевательным зубам, к примеру, при приеме пищи. Однако в последнее время при изготовлении безметалловой керамики применяют литьевую технологию Empress, технологию компьютерного моделирования CAD/CAM и шликерную технологию Wolceram, in-Ceram. Коронки, полученные таким способом, гораздо прочнее тех, что изготавливались раньше [22, 23].

Интересным представляется и уникальная точность при изготовлении таких керамических коронок. Лазерный сканер считывает форму модели будущих коронок и фиксирует их в компьютерной программе,

где затем и моделируется каркас необходимой формы. Затем, согласно заданной программе, осуществляется фрезерование коронки специальным аппаратом (Швейцария) и цельного блока оксида циркония или оксида алюминия. В результате получается сверхточная конструкция коронок, отличающихся совершенной биосовместимостью, высокой прочностью и безупречной эстетикой.

В настоящее время технологии позволяют изготавливать не только одиночные цельнокерамические коронки, но и конструкции, состоящие из нескольких искусственных зубов с каркасом из оксида алюминия или оксида циркония по технологии CAD/CAM. Благодаря компьютерному моделированию можно придать каркасу желаемую форму и толщину. Каркас этих коронок и мостовидных протезов по прочности приближается или превосходит прочность металлического каркаса, при этом по своим физическим характеристикам максимально приближен к свойствам естественных тканей зубов.

По современным технологиям можно изготовить безметалловую керамику на различной основе: на основе иттриевого стекла, на основе оксида циркония, алюмооксидную керамику, керамику на основе полимеров (керамеры).

К достоинствам безметалловой керамики можно отнести следующие:

1. Безметалловая керамика не имеет металлического каркаса, при этом применяется достаточно прочная основа из особой керамики. Эта технология позволяет решать проблемы передних зубов. Внешне такая коронка ничем не отличима от живого зуба.

2. Безметалловая керамика позволяет изготавливать протезы. Эта технология на сегодняшний день названа ведущими стоматологами мира самой безопасной и преимущественной. Фарфор – материал инертный, он не оказывает никакого воздействия на окружающую среду. Таким образом, безметалловая керамика не причиняет вред организму человека. Коронки из безметалловой керамики изготавливаются строго в соответствии с формой и цветом зубов пациента. Для пациента очень важны все качества зубного протеза. И здесь безметалловая керамика может показать себя с наилучшей стороны.

3. Безметалловая керамика по эстетическим свойствам очень похожа на настоящий зуб. Безметалловая керамика имеет ту же степень преломления света, что и эмаль зуба. Внешне коронка, изготовленная из безметалловой керамики, всегда с учетом индивидуальных особенностей естественных зубов пациента, даже для высококвалифицированного специалиста-стоматолога несколько не отличима от живого зуба пациента. Так что с косметической точки зрения безметалловая керамика – это самый идеальный материал для моделирования зуба. Однако необходимо

напомнить, что практичность в использовании важна не менее, чем красота. Еще совсем недавно считалось, что коронки из безметалловой керамики можно ставить только на передние зубы, то есть использовать ее можно было скорее из эстетических соображений.

4. Безметалловая керамика в принципе не была рассчитана на нагрузки, которые приходится выдерживать жевательным зубам, к примеру, при приеме пищи. Но в последнее время при изготовлении безметалловой керамики применяют литьевую технологию. Коронки, полученные таким способом, гораздо прочнее тех, что изготавливались раньше. Безметалловая керамика – это идеальное решение как с точки зрения стоматолога, так и с точки зрения пациента. Именно поэтому безметалловая керамика приобретает все большую популярность у пациентов.

5. Безметалловая керамика – это одно из новейших достижений в стоматологии, которое позволяет изготавливать легкие, надежные и эстетичные протезы (коронки). Внешне такая коронка даже для стоматолога не отличима от живого зуба.

6. Безметалловая керамика абсолютно безвредна для организма. Керамические коронки изготавливаются целиком в соответствии с формой и цветом зубов пациента. На период изготовления постоянных конструкций пациенту могут поставить временную коронку (временный протез), который скроет дефект, и пациент никогда не будет испытывать затруднений в общении [23].

Противопоказания безметалловой керамики:

1) первое противопоказание по изготовлению и постановке безметалловой керамики CAD/CAM – низкая клиническая высота естественного зуба (мелкие зубы);

2) второе – дефицит пространства окклюзионных взаимоотношений (глубокий прикус);

3) третье противопоказание – если длина промежутка в зубном ряду после удаления зубов превышает длину двух зубов – мостовидный протез установить нельзя: сломается. В таких случаях устанавливаются коронки и мостовидные протезы из металлокерамики.

Если проследить отдаленные результаты, то безметалловая керамика, безусловно, имеет свои преимущества перед традиционными металлокерамическими коронками:

- в случае рецессии десневого края место примыкания края коронки к поверхности зуба либо незаметно, либо малозаметно;

- десневой край никогда не бывает в состоянии воспаления (за исключением неправильно поставленных коронок и наличия заболеваний пародонта). Преимущества новых технологий очевидны.

Безметалловая керамика – это идеальное решение как с точки зрения стоматолога, так и с точки зрения пациента. Именно поэтому безметалловая керамика приобретает все большую популярность во всем мире.

Один из современных методов изготовления трехмерных керамических изделий, к которым можно отнести и зубные протезы, – **объемное формирование с помощью струйного принтера** [24].

Этот метод интенсивно развивается в течение последних лет. Главной целью при этом стало устранение трудоемких и дорогостоящих схем производства деталей небольшими партиями, а также упрощение производства деталей со сложной формой.

Заданная структурная информация «печатается» с помощью струйного принтера, слоями порошка толщиной около 80 мкм. При этом могут использоваться различные гранулированные порошки – например, оксиды циркония и алюминия, при условии, если они обладают хорошей текучестью. После нанесения методом печати структура подвергается нагреву. Затем деталь может быть извлечена из порошковой формы (порошковой подложки). Изготавливаемые детали могут пропитываться эпоксидной смолой для упрочнения и достижения максимально возможной плотности при спекании. Метод планируется применять для изготовления форм и шаблонов для литейного производства, для изготовления моделей, прототипов, имплантатов. Анализ затрат показывает, что они сопоставимы с затратами на традиционное производство малых объемов подобных изделий.

Процесс основан на послойном изготовлении трехмерных деталей. Сначала с помощью автоматического программного обеспечения создается соответствующий двумерный шаблон, затем это информационное изображение перемещается в «принтер», который создает желаемую трехмерную форму, наращивая заготовку слой за слоем.

FASTFAB процесс (быстрое производство) разработан шведской компанией Fcubic AB. Его можно определить как производство керамических деталей посредством струйной печати, которое базируется на комбинации послойного нанесения и печатной технологии. Процессы, происходящие при получении керамики, включают стереолитографию керамической суспензии, выборочное лазерное спекание, печать содержащей связку суспензии в порошковые подложки, печать содержащей частицы суспензии или чернил для построения как трехмерной структуры, так и отдельных слоев.

Содержащая SiO_2 суспензия вводится в порошковую форму методом, сходным со струйной печатью, причем процесс контролируется компьютером. Таким образом, получается образование заданных областей в порошковой форме. Части композиции складываются слой за слоем – на-

ращивая трехмерную структуру. Толщина каждого слоя – 80 мкм. Площадь капли – 42 (± 2) нм. Причем одновременно параллельно могут быть получены несколько составных частей одной сложной детали. Размеры каждой детали ограничиваются размерами порошковой подложки. У Fcubic есть два вида таких подложек: 50 × 50 × 150 (Fcubic 50) мм или 300 × 300 × 300 мм. Порошок подается из специального заполняющего контейнера, который перемещается над рабочим пространством после каждого этапа печати. Толщина слоя в 80 мкм получается в результате заданного положения этого контейнера. Ширина шага определяется максимальным размером зерен порошка. В данный момент лучшие результаты получены при использовании гранулированных порошков оксида алюминия и оксида циркония. Этот метод формования изделий можно использовать также и для порошков других керамических материалов, если они имеют подходящие значения текучести (способности свободно растекаться) и размеров зерен.

После генерации структуры на первом этапе полученные детали вынимаются из порошковой формы, а прилипший несвязанный порошок удаляется. Вторым этапом детали является прогрев при температуре около 900...1500 °С. При этом главную роль играет образование «мостиков» из стеклофазы между керамическими частицами. Общее представление об этом процессе изложено на рис. 4.2. Рис. 4.3 отображает главные процессы структурообразования в порошковой форме, рис. 4.4 – принцип процесса.

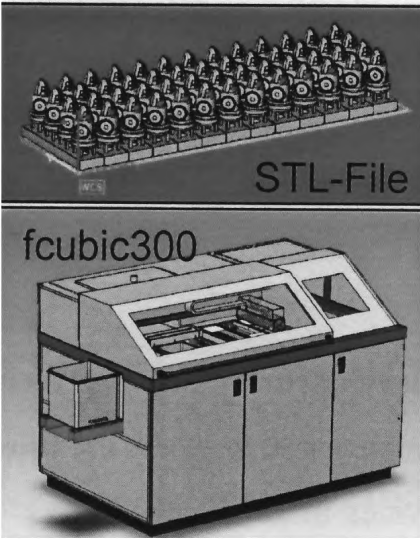


Рис. 4.2. Технологическая цепочка FASTFAB

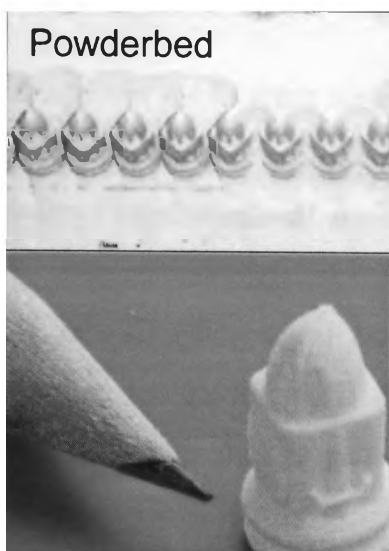


Рис. 4.3. Внешний вид изделий на промежуточном этапе и после спекания

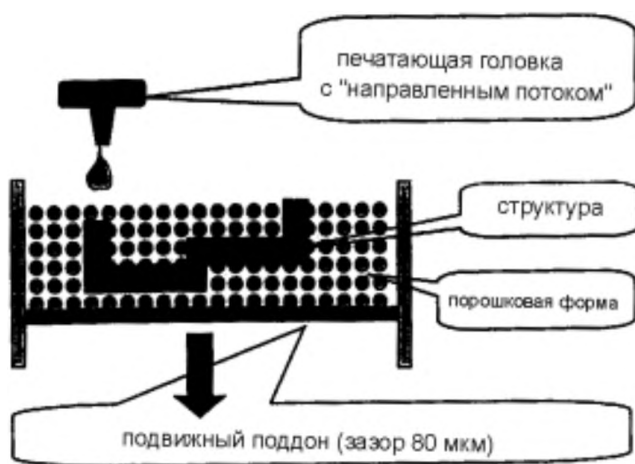


Рис. 4.4. Принцип процесса FASTFAB

Чаще всего таким методом изготавливается керамика на основе промышленных гранулированных порошков ZrO_2 и Al_2O_3 . В эксперименте ученых г. Карлсруэ (Германия) проанализировано влияние свойств исходного порошка на качество изделий, полученных методом струйной печати. В табл. 4.2 представлены характеристики порошков, причем не только для порошков безо всякой предварительной обработки (т. е. порошков в том виде, в каком они были получены от производителя), но и для порошков, прошедших предварительную обработку – нагрев

до температур ниже 1200 °С. Определение размера частиц было проведено с помощью лазерной гранулометрии (прибор Microtrac X 100) в воде, с и без предварительной ультразвуковой обработки. Только один вид материала (ZrO₂ тип В) показал существенное различие между образцами, прошедшими ультразвуковую обработку и без нее, – а именно, гранулированный материал.

Порошок Al₂O₃ был исследован только в первоначальном состоянии. Анализ распределения частиц Al₂O₃ показал, что стабильность этого материала в гранулированном состоянии не слишком высока. Для гарантированного свободного растекания порошок просеивали. В эксперименте использовали только зерна порошка размерами более 80 мкм.

Таблица 4.2

Характеристики порошков

Порошок	Размер частиц
ZrO ₂ А новый (т. е. без обработки)	d ₅₀ = 64 мкм d ₉₅ = 83 мкм
ZrO ₂ А (нагрет до 900 °С)	d ₅₀ = 62 мкм d ₉₅ = 80 мкм
ZrO ₂ В новый, но после ультразвуковой обработки	d ₅₀ = 47 мкм / 0,92 мкм d ₉₅ = 66 мкм / 1,56 мкм
ZrO ₂ (нагрет до 950 °С)	d ₅₀ = 64 мкм d ₉₅ = 83 мкм
Al ₂ O ₃ стабильность частиц низкая	d ₅₀ = 0,87 мкм d ₉₅ = 1,36 мкм

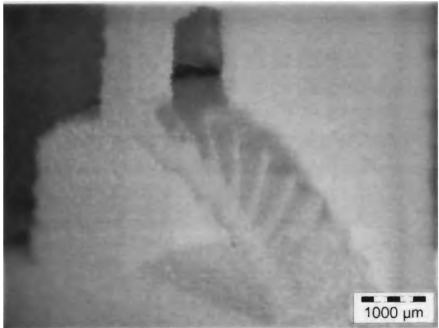


Рис. 4.6. Винтовая лестница и перила на внешней поверхности шахматной ладьи (ZrO₂ обжиг при 1200 °С, выдержка 2 часа)

Образцы были выполнены

- в виде цилиндров (диаметр 4 мм, высота 5 мм) – для исследования объемных изменений (дилатометр);
- в виде балочек (4 × 4 × 20 мм) – для определения прочности при изгибе;
- в виде шахматной ладьи с винтовой лестницей и перилами (представлена на рис. 5.35) – для того, чтобы продемонстрировать достигнутые результаты.

После изготовления образцы подверглись термообработке в течение 2 часов при температуре 900 °C (ZrO_2) и 1200 °C (Al_2O_3) для достижения желаемой стабильности. После извлечения из порошковой формы часть образцов была пропитана и подвергнута обжигу при различных температурах. Рис. 4.7 показывает микроструктуру образцов после различных видов термообработки, а также пропитанных и непропитанных. Образование «шейки» между кристаллами можно увидеть на всех фотографиях и для всех образцов, но более всего эффект очевиден для ZrO_2 , спеченного при 1700 °C. Образцы с пропиткой Nyacol ZR 100/20 с добавкой 10 % Al_2O_3 показали явное изменение поверхности частиц после спекания (рис. 4.7).

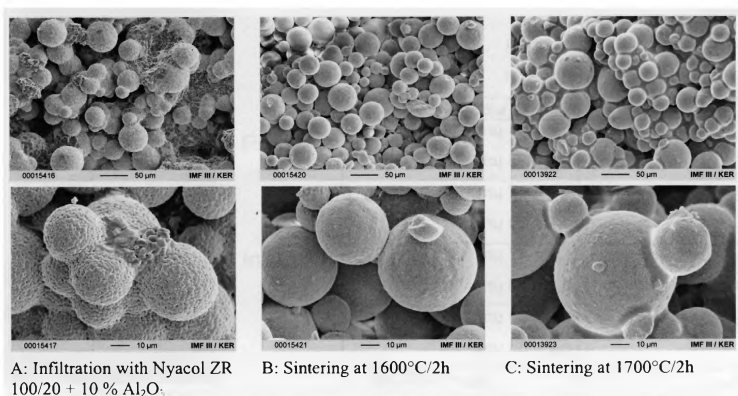


Рис. 4.7. Микроструктура образцов на основе ZrO_2 после пропитки (A) и различной термообработки (B, C).

A: образцы после пропитки Nyacol ZR 100/20 + 10 % Al_2O_3 ;

B: образцы после обжига при 1200 °C, выдержка 2 часа;

C: образцы после обжига при 1700 °C, выдержка 2 часа

Плотность и открытая пористость образцов были определены с использованием метода гидростатического взвешивания. Результаты составили: плотность 4,09 г/см³ и открытая пористость 24,66 % для A; 1,13 г/см³ и 45,80 % для B; 3,77 г/см³ и 25,73 % для C соответственно.

Для исследования поведения образцов при спекании был использован dilatометр. На рис. 4.8 показана усадка образцов при спекании для различных использованных порошков. Температура обжига 1500 °С. Наибольшее значение усадки показал порошок ZrO_2 В.

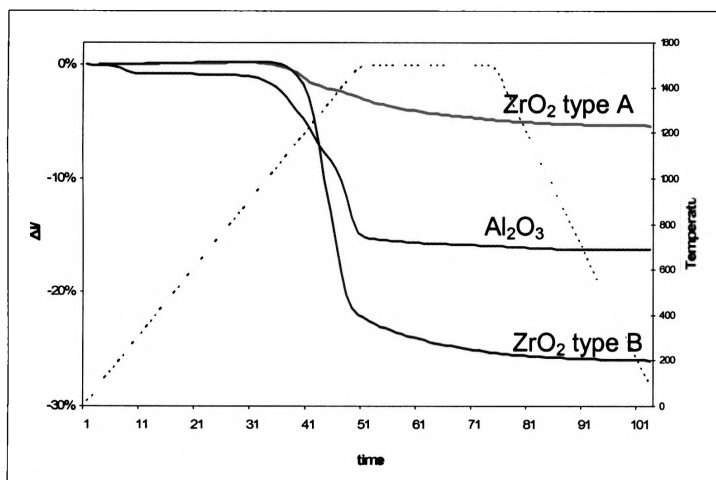


Рис. 4.8. Усадка порошков при спекании при 1500 °С в dilatометре

Известно, что плотность упаковки сырца зависит от режима обжига, а, следовательно, может быть увеличена путем оптимизации распределения размера частиц в соответствии с кривыми Fuller или Lizow. Согласно этим требованиям были подготовлены смеси ZrO_2 (тип А) и ZrO_2 (тип В) с целью улучшения режима спекания и получения образцов с более высокой плотностью. Результаты эксперимента показаны на рис. 4.9. Сравнивается поведение при обжиге ZrO_2 (тип А) и смеси ZrO_2 (тип А) + 8 % ZrO_2 (тип В). Можно увидеть, что добавка 8 % ZrO_2 (тип В) к ZrO_2 (тип А) показывает наибольшую спекающую активность не только в самом начале спекания (в самом начале появления усадки), но также и дает наибольшую плотность образцов при 1400 °С. Этот эффект выражен менее явно когда синтез совершается при 1600 °С.

Было доказано, что на плотность керамических образцов влияет не только режим процесса спекания. Были протестированы различные способы пропитки образцов ZrO_2 с целью выявления их влияния на плотность и прочность. Испытания проводились с применением различной пропитывающей среды. Измерялись плотность и прочность при изгибе стержней из ZrO_2 типов А и В, новых и после обработки. Часть пористых керамических образцов была пропитана специальными керамическими шликерами и другими пропитывающими средами. Перед

обжигом тестируемые образцы пропитывались: погружением в жидкость, в вакууме, а также увлажнялись с помощью пипетки (то есть суспензия всасывалась образцами под действием капиллярных сил). На рис. 4.10. даны результаты измерений прочности при изгибе и открытой пористости.

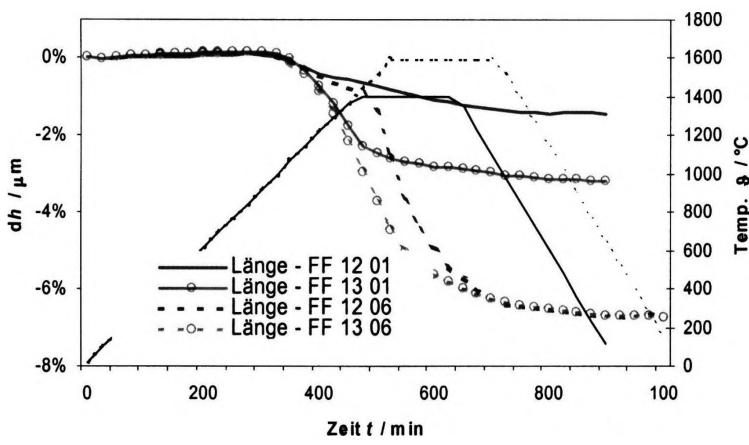


Рис. 4.9. Характеристики спекания ZrO_2 (mun A) (ff12) и ZrO_2 (mun A) + 8 % ZrO_2 (mun B) (ff13)

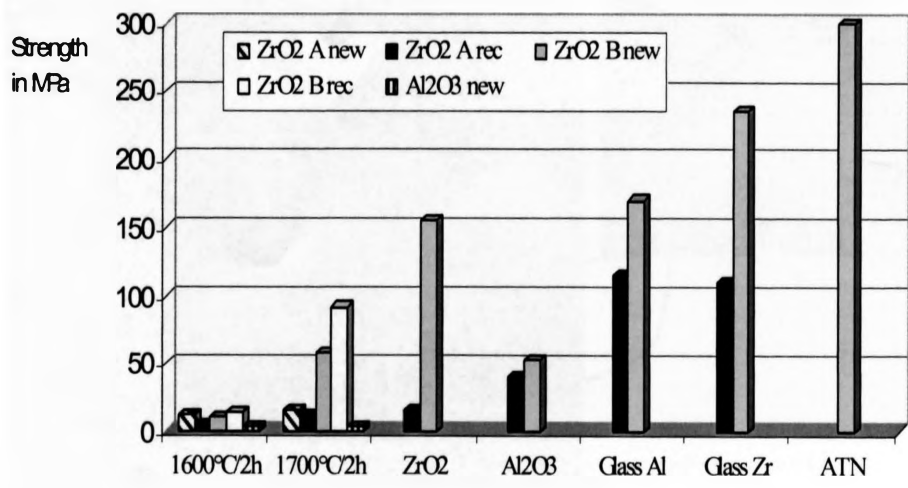


Рис. 4.10. Прочность при изгибе и открытая пористость циркониевой керамики, полученной различными способами.

Ось X описывает пропитывающую среду и условия спекания. Пропитка суспензией ZrO_2 и Al_2O_3 была проведена после термообработки образцов при 1300 °C в течение 1 часа, пропитка стеклом – после термообработки при 1550 °C в течение 2 часов

У нешлифованных, нестандартных стержней без пропитки значения прочности при изгибе лежат в пределах между 6 МПа (у образцов после обжига при 1600 °С) и до 130 МПа (у образцов после обжига при 1700 °С, скорость нагрева 10 град/мин). Скорость нагрева, как и пропитывающая среда, влияет на конечную плотность образца. Лучший результат достигнут при совместном применении пропитки и спекании при 1720 °С и составил 300 МПа. Значение открытой пористости составило менее 5 %.

Образцы со стеклянной пропиткой показали прочность от 110 до 235 МПа в зависимости от вида материала. Открытая пористость таких образцов менее 1 %.

Шероховатость поверхности определялась методом FRT-анализа. Значение Ra (средняя высота неровностей профиля) составило 2,6 мкм. Образцы после пропитки показали лучшие результаты по сравнению с образцами без пропитки.

Лучшие результаты достигнуты при использовании ZrO_2 (тип В) с пропиткой, особенно при пропитке суспензией на основе изопропанола. Прочность образцов в этом случае превысила 150 МПа. После спекания АТН-пропитанных образцов при 1720 °С, выдержка 2 часа, в атмосфере азота было достигнуто наибольшее значение плотности (рис. 4.11). Как видно из этого же рисунка, наблюдаются только маленькие области дефектов.

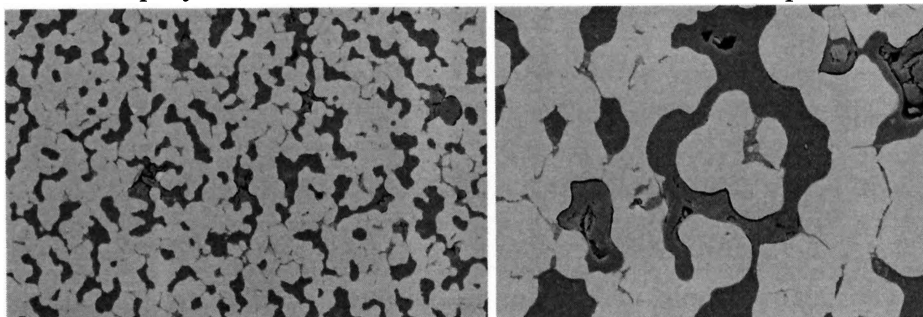


Рис. 4.11. Образцы из ZrO_2 (тип В) с АТН-50:
светлые области – ZrO_2 ; темные области – АТН-50

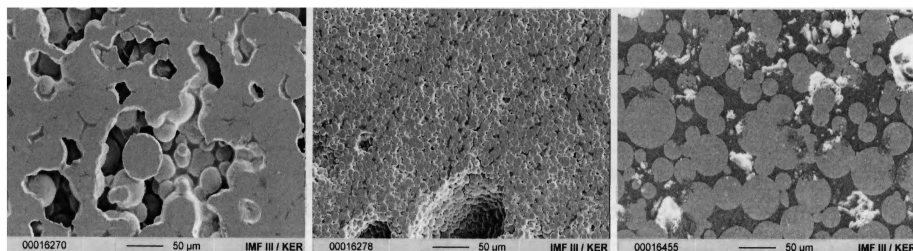


Рис. 4.12. SEM- изображение структуры образцов ZrO_2 (тип В)
с пропиткой ZrO_2 ; Al_2O_3 ; стеклом (слева направо)

Рис. 4.12 дает представление о микроструктуре образцов, изготовленных из ZrO_2 (тип В) с пропиткой шликером на основе ZrO_2 и Al_2O_3 и стеклом.

Использование микролитья, по заключению авторов, перспективно в связи с тем, что устраняются недостатки существующих методов (открытая пористость образцов (вакуумное литье) и относительно низкая прочность материала (разрушение форм)).

Благодаря этим свойствам прогнозируется применение метода микролитья для быстрого макетирования моделей и деталей с резьбой, производства микропроцессоров, микрофильтров и носителей катализаторов, имплантатов со стандартными и специальными (индивидуальными для пациента) размерами, а также деталей для зубопротезирования (колпачков и мостов).

Таблица 4.3

Характеристики образцов с эпоксидной пропиткой

	ME5000/179B	FW3070/H510B	
Модуль упругости (ГПа)	7,3	7,7	
Предел текучести (МПа)	10	16	
Прочность при изгибе (МПа)	33	43,5	
			Слева: форма, полученная методом литья под давлением; справа – форма, полученная методом печати с эпоксидной пропиткой

Производство различных деталей из композитов керамика-полимеры может быть одним из направлений быстрого макетирования. Детали могут быть изготовлены способом полимерной пропитки пористых керамических тел. Одно из очевидных преимуществ этого метода перед, например, методом литья под давлением, особенно при производстве прототипов или маленьких партий деталей, – дешевизна и легкость изготовления сложных форм (например, резьбы). В табл. 4.3. показаны 2 устройства, одно из которых получено литьем под давлением, а другое, той же самой конструкции – методом 3D-печати. Для пропитки использованы 2 вида эпоксидной смолы – ME5000/179B и FW3070/H510B.

Стоматологические материалы и колпачки, полученные рассмотренным способом, отличаются высокой точностью формовки. Получены изделия с необходимой закрытой пористостью. Для достижения необходимой прочности стекло-пропитка было приготовлено заранее. На рис. 4.13 представлено изображение полученных изделий. Основной

целью дальнейших исследований должно быть повышение прочности изделий.

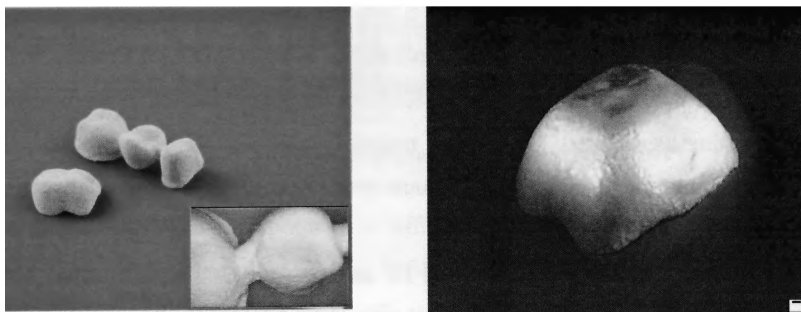


Рис. 4.13. Образцы, показывающие потенциальную возможность применения технологии в стоматологии, и стеклянная пропитка (справа)

Другим перспективным направлением использования 3D-печати является изготовление имплантатов по специальным меркам. Для прорастания ткани имплантаты должны иметь поры с размерами 200...800 мкм. На рис. 4.14 представлен пример таких структур. Поры могут быть сформированы как продольные, так и поперечные – в зависимости от требований. Для создания структур могут применяться различные материалы.

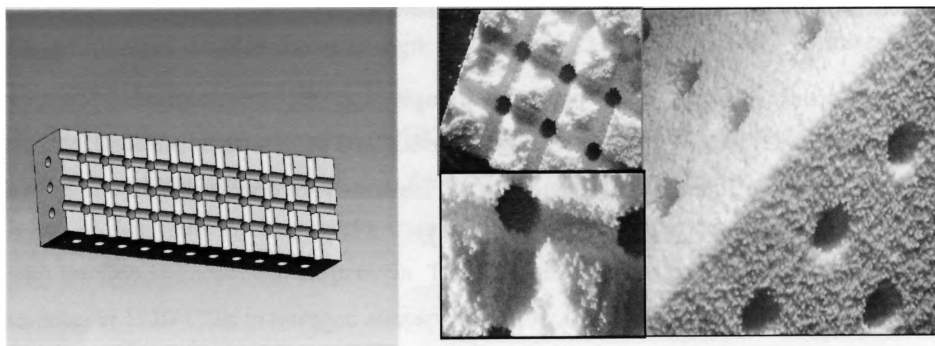


Рис. 4.14. Имплантат – эскиз и функциональный модуль

FASTFAB процесс – универсальный метод производства пористых структур. Значения прочности при изгибе неполированных образцов лежат в пределах от 5 до 300 МПа, в зависимости от выбранной пропитки и условий спекания. Значения открытой пористости также можно варьировать от 1 до 55 %. Плотность (для образцов из ZrO_2) от 2,1 до 4,7 г/см³. Для образцов Al_2O_3 могут быть получены значения плотности 1,85 г/см³, открытой пористости – 50,5 %. К сожалению, образцы на основе Al_2O_3 на испытаниях показали прочность при изгибе

лишь в пределах 7 МПа (после пропитки и спекания), но в перспективе этот показатель может быть улучшен путем подбора оптимального режима обжига и пропитывающей среды.

Процесс можно применять в промышленности для изготовления пресс-форм и сердечников отливок, а также в стоматологии для изготовления коронок. В перспективе планируется разработка и получение пористых материалов для костной имплантации с решетчатыми открытыми структурами.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие цельнокерамические изделия Вам известны?
2. Дайте определение металлокерамики. Основные требования, предъявляемые к таким композициям.
3. Строение фарфорового покрытия в металлокерамической композиции. Назначение каждого слоя покрытия.
4. Классификация материалов для облицовки металлической коронки.
5. Характер взаимодействия между металлом и керамикой.
6. Какие методы применяются для исследования керамических материалов и покрытий?
7. Принцип и основные этапы получения изделий методом 3D-Printing.

Глава 5

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ

Обычные протезы недолговечны, и рано или поздно зубы, на которых держатся так называемые мосты, распатываются и разрушаются. Проблему радикально решают вживляемые в челюсть искусственные зубы, корни которых покрыты слоем гидроксиапатита (рис. 5.1). В места, где находились утерянные зубы, ввинчиваются искусственные корни, на них потом надеваются коронки. Такие зубы служат много лет как собственные. Аналогично нанесение неметаллических диэлектрических покрытий на разного рода металлические имплантаты значительно облегчает процесс заживления и общее состояние больного [25–27].

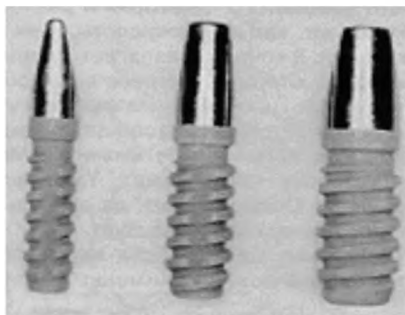


Рис. 5.1. Стоматологические имплантаты с биопокрытием

5.1. Свойства покрытий

Исследования биопокровтий осуществляются в двух направлениях:

- формирование биоактивных покрытий с повышенной шероховатостью, высокой биоактивностью и механической прочностью. Так, для стоматологии, ортопедии и травматологии представляют интерес кальций-фосфатные покрытия, повышающие прочность крепления имплантатов в костной ткани, усиливающие их способность к остеиндукции и остеокондукции. С увеличением толщины кальций-фосфатного покрытия (в диапазоне до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеиндукции и остеокондукции, однако падает механическая прочность. В связи с этим, формирование тонких кальций-фосфатных покрытий, оптимально сочетающих биоактивность и механическую прочность, является актуальной целью медицинского материаловедения;
- формирование биоинертных покрытий для улучшения гемосовместимости искусственных поверхностей. Данная задача актуальна для биоматериалов, контактирующих с кровью (стенды, искусственные сосуды, клапаны сердца и т. д.), и предполагает, как минимум, снижение класса шероховатости поверхности, усиление ее биоинертных свойств. Таким образом, здесь возникает задача создания прочных,

сплошных, тонких биоинертных покрытий на предельно гладкой поверхности имплантата (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Изделия для костной восстановительной хирургии с покрытиями

Свойства электрохимических покрытий:

- толщина покрытия – до 20 мкм;
- размер пор – до 2 мкм;
- пористость – до 25 %;
- адгезия к металлу – высокая;
- состав покрытия – кальций-титанофосфаты, кальций фосфаты;
- состояние покрытий – рентгеноаморфные или кристаллические.

Свойства керамических покрытий:

- размер пор – до 100 мкм;
- толщина покрытий – до 200 мкм;
- пористость – до 40 %;
- состав покрытия – близок к гидроксиапатиту;
- состояние покрытия – кристаллическое;
- адгезия к металлу – удовлетворительная.

Свойства электрохимических покрытий:

- толщина покрытий – до 10 мкм;
- размер пор – до 1 мкм;
- пористость покрытий – до 15...20 %;
- адгезия к металлу до – 4 кгс/мм²;
- состав покрытия – оксид титана, титанофосфаты;
- состояние покрытий – рентгеноаморфные или кристаллические.

5.2. Методы получения неметаллических покрытий медицинского назначения

В настоящее время для формирования кальций-фосфатных покрытий на поверхности титана предложен ряд методов:

- осаждение из химического или физического пара;
- технологии плазменного напыления;
- ионно-плазменное напыление;
- импульсно-пучковый метод;
- электроннолучевая технология;
- керамические (шликерный; золь-гель; эмалирование) методы;
- электрохимическое оксидирование.

Биомиметическое формирование покрытий на титане

Биомиметическое формирование покрытий на титане заключается в осаждении гидроксиапатита на предварительно обработанный металл в растворе SBF (Simulated Body Fluid), по своему составу соответствующему межтканевой жидкости, т. е. это метод воспроизведения процессов, происходящих в организме. Недостатком этого метода является его длительность. Для роста покрытия толщиной в несколько микрон требуется несколько недель.

Технологии плазменного напыления

Плазменное напыление – процесс нанесения покрытия на поверхность изделия с помощью плазменной струи. Плазменная струя – это частично или полностью ионизированный газ, обладающий свойством электропроводности и имеющий высокую температуру.

Для нанесения плазменных покрытий применяется низкотемпературная плазма.

Сущность плазменного напыления заключается в том, что в высокотемпературную плазменную струю подается распыляемый материал, который нагревается, плавится и в виде двухфазного потока направляется на подложку. При ударе и деформации происходит взаимодействие частиц с поверхностью основы или напыляемым материалом и формирование покрытия.

Плазменный процесс состоит из трех основных стадий:

- 1) генерация плазменной струи;
- 2) ввод распыляемого материала в плазменную струю, его нагрев и ускорение;
- 3) взаимодействие плазменной струи и расплавленных частиц с основанием.

Плазменным напылением наносятся износостойкие, антифрикционные, жаро-, коррозионно-стойкие и другие покрытия.

Напыление с помощью низкотемпературной плазмы позволяет:

- использовать различные материалы: металлы, сплавы, окислы, карбиды, нитриды, бориды, пластмассы и их различные комбинации;
- наносить их в несколько слоев, получая покрытия со специальными характеристиками;
- улучшить качество покрытий. Они получают более равномерными, стабильными, высокой плотности и с хорошим сцеплением с поверхностью детали.

К основным недостаткам метода нанесения покрытий напылением можно отнести малую эффективность и неэкономичность процесса напыления при нанесении покрытий на небольшие детали из-за больших потерь напыляемого материала. В таких случаях покрытие лучше наносить другими способами.

Наиболее простой вариант нагревателя газа представляет собой дуговой электрический разряд, горящий между двумя торцовыми электродами, обдуваемый газом в осевом или перпендикулярном направлении.

Среднемассовая температура нагретого газа 10000 К при работе на одноатомных газах и 4000...5000 К при работе на двухатомных газах (азот, водород).

Для нанесения плазменных покрытий применяются такие установки, как УПУ-3Д, УМП-6, «Киев-7» и др. (табл. 5.1). Установки предназначены для получения плазменным напылением теплозащитных, жаростойких, электроизоляционных, износостойких и антикоррозионных покрытий из металлических порошков и керамики на внутренние и наружные поверхности тел вращения, а также на поверхности плоских изделий.

Таблица 5.1

Технические характеристики плазменных электродуговых установок

Параметры	УПУ-3Д	УМП-6	«Киев7»
Потребляемая мощность, кВт	35	30	40
Максимальный ток дуги, А	400	–	250
Расход газов, м ³ /ч	0,9–6,0	3,0–5,0	3,2–3,8
Рабочее давление газов, МПа	0,3–0,4	0,4–0,5	0,12–0,18
Расход воды, м ³ /ч	0,48–0,60	–	0,66
Производительность распыления, кг/ч	До 2	До 7	До 5
Размеры, мм	1650 × 700 × 450	1640 × 1100 × 400	1600 × 600 × 600
Масса, кг	200	265	350

Установка для плазменного напыления включает: распылитель (плазмотрон), источник питания, газораспределительную систему, ме-

ханизм подачи материала, система охлаждения, пульт управления и различные элементы оснастки.

Важной конструктивной особенностью плазмотрона является место ввода напыляемого порошка. Напыляемый материал может вводиться в стол дуги, в анодный сопловой узел и за срез плазмотрона.

В качестве плазмообразующихся газов при нанесении покрытий используют аргон, азот, смесь аргона с азотом или водородом, реже применяют аммиак, гелий или смесь аргона с гелием.

Аргоновая плазма (ионизированный газ) имеет высокую температуру 15000...30000 К. Температура азотной плазмы ниже (10000...15000 К), но имеет более высокое теплосодержание за счет поглощенной энергии диссоциации и ионизации, выделяемой при рекомбинации (при охлаждении газа в свободной плазменной струе).

Технологический процесс нанесения покрытий включает следующие операции:

- предварительную подготовку поверхности изделия для обеспечения прочного сцепления напыляемого материала;
- подготовку материала;
- нанесение покрытия;
- механическую обработку покрытия после напыления [28].

Для повышения адгезии покрытий поверхности детали необходимо придать шероховатость. С этой целью применяют струйнообразивную обработку, травление, электроискровые методы. Все чаще в последние годы используют нанесение подслоя из материалов, обладающих высокой адгезией к основному металлу.

Сцепление напыленного металла с горячими поверхностями прочнее, чем с холодными. В принципе, чем выше температура, тем прочнее адгезия.

Основное преимущество напыления – отсутствие структурных превращений и деформаций металла. Напылением получают покрытия толщиной до 2,0 мм. Деталь при этом не нагревается более 200...300 °С.

Применяемые материалы имеют отличный от материала основы коэффициент линейного расширения, достигающий больших значений $(8...16) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, что является причиной появления в покрытиях остаточных напряжений. Наибольшую опасность представляют растягивающие напряжения, так как предел прочности материалов на сжатие почти на порядок выше предела прочности на растяжение.

Покрытия имеют свойства сжиматься в процессе их нанесения в связи с усадкой. Возникают касательные напряжения в месте контакта, появляется тенденция к отрыву от буртиков на краях проточки.

Требования к покрытиям

Покрытие должно быть сплошным, однородного цвета, без частиц расплавленного металла, без трещин, отслоений (вздутий). Шероховатость покрытия не более 80...100 мкм. Покрытие должно быть прочно сцеплено с основным металлом и не отслаиваться при испытании методом нанесения сетки царапин. Пористость покрытия не более 20 %. Контроль пористости покрытий, прочности сцепления проводят по ГОСТ 9.304–87 [29].

Ионно-плазменное напыление

Метод основан на распылении материала мишени ионами тлеющего разряда, возникающего при подаче постоянного напряжения между катодом-мишенью и анодом, постоянным током и токами высокой частоты.

Распыляемый материал катода в плазме высокочастотного магнетронного разряда выполнен из гидроксилатапата.

Импульсно-пучковый метод

Импульсно-пучковый метод осаждения тонких кальций-фосфатных пленок основан на сверхбыстром (единицы-десятки микросекунд) осаждении на подложку плотной высокотемпературной (до 4000...5000 К) абляционной плазмы, создаваемой при воздействии импульсов на мишень из гидроксилатапата. Сверхбыстрое нагревание мишени таким пучком создает условия неравновесности при формировании плазмы и осаждении пленок, что ведет к контргруэнтному осаждению.

Данный метод обладает уже доказанным технологическим потенциалом для синтеза высококачественных тонких пленок различного функционального назначения из металлических материалов с физическим темпом осаждения до 0,5 мкм за импульс, что на два-три порядка превосходит скорости осаждения всех известных способов.

Электроннолучевая технология

На основе трехмерной 3D-технологии создаются имплантаты для замещения объемных костных дефектов после резекции костной ткани как после травмы, так и удаления опухоли. Новая технология названа **Surfi-Sculpt**.

Электронный пучок образует маленькую лужицу расплавленного материала на поверхности. Затем луч немного смещают и увеличивают его мощность так, чтобы силы поверхностного натяжения расплава и давление испаряющегося материала привели к образованию выступающей капли. Капля быстро твердеет, но, повторяя этот трюк несколько раз, можно вырастить шип почти любой заданной формы из нескольких

капель. Управляемое компьютером электромагнитное поле может направлять электроны так, чтобы вырастали сразу тысячи шипов, причем процесс занимает всего десяток секунд для пластины площадью десять квадратных сантиметров. Новая Surfi-Sculpt технология успешно отработана на стали, алюминии и титане. Имплантаты, которые могли бы стать функциональной заменой поврежденных костей, теперь могут быть получены сравнительно легко благодаря новой методике компьютерного моделирования. На первом этапе создается модель новой «кости», учитывающая ее внутреннюю структуру и пористость. Затем из металлического порошка «спекается» имплантат нужной конфигурации. Внутреннее строение кости похоже на губку, благодаря чему при относительно малом весе костная ткань способна выдерживать существенные механические нагрузки. При этом строение костей неоднородно – в определенных областях костная ткань очень компактна. Модель формируется последовательным наложением на исходный «прототип» тончайших слоев металлического порошка. С помощью лазера порошок сплавляется в плотную пористую массу. Конечный продукт получается весьма легким и при этом крайне прочным, по этим характеристикам соответствуя костной ткани. С помощью этого метода станет возможным создавать индивидуальные костные имплантаты. Металлический порошок, обычно состоящий из таких биосовместимых материалов, как титан и сталь, – идеальный материал для получения легко приживляемых конструкций.

Керамические (шликерный, золь-гель) методы

Золь-гель технология – это химический метод производства керамики, стекла, стеклокерамики и композитов при гораздо более низких температурах. При производстве золь-гельных материалов могут использоваться три способа:

Метод 1: желирование коллоидных порошков.

Метод 2: гиперкристаллическое высушивание.

Метод 3: управляемый гидролиз и конденсация предшественников алкоксидов металла с последующим высушиванием при окружающем давлении.

Все три метода обеспечивают образование трехмерной взаимосвязанной сети, называемой гель, из суспензии коллоидных частиц диаметром < 100 нм, называемых золь. Золь – это дисперсия коллоидальных частиц в жидкости. Гель может быть образован из массива коллоидальных частиц изменением pH золя (Метод 1). Сетка геля может образовываться путем гидролиза и конденсации жидких предшественников алкоксидов металла (Метод 2 и 3). Примером предшественника металлоксида, используемого для обеспечения сетки – $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ биоак-

тивного гель-стекла, является $\text{Si}(\text{OR})_4$, где $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ или C_3H_7 . Для добавок к кремнию также могут использоваться и ионы других металлов, например: Ca , P , Ti и т. д.

Шликерная технология

Модификация поверхности по химическому составу, близкому к натуральной кости, проводится по керамической шликерной технологии (рис. 5.3).

Керамические покрытия наносятся водным шликером композиции гидроксиапатита с биостеклами состава: $\text{NaO} - 36...38$ мол. %, $\text{CaO} - 4$ мол. %, $\text{P}_2\text{O}_5 - 45...50$ мол. %, $\text{SiO}_2 - 16...18$ мол. %. Температура термической обработки – до 800°C . Необходимая пористость достигается подбором гранулометрического состава ГА.

Применяемое стекло представляет собой синтезированное силикофосфатное стекло с соотношением $\text{SiO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5 = 0,7$ с модифицирующими добавками, оксидами натрия, калия, кальция. Наиболее благоприятным для объемной биокерамики и керамических шликерных покрытий является разработанное стекло № 3 состава: $\text{Na}_2\text{O} - 20$ %, $\text{SiO}_2 - 20$ %, $\text{P}_2\text{O}_5 - 55$ %, $\text{CaO} - 5$ %, $\text{pH} = 6-7$.

Предварительные исследования на композициях ГА-стекло показали, что увеличение содержания от 10 до 40 % ведет к повышению прочности образцов, но при содержании стеклосвязки более 30 % снижается пористость и происходит остекловывание образцов, а ГА переходит в смесь пирофосфатных соединений уже при температуре $700...900^\circ\text{C}$, в зависимости от содержания стекла.



Рис. 5.3. Имплантат с покрытием, нанесенным по шликерной технологии

В результате было получено покрытие на титановых имплантатах в диапазоне температур $600...800^\circ\text{C}$. Состав и структура материала показали, что основной кристаллической фазой при 600°C является ГА, но при увеличении температуры спекания до 800°C появляются кристаллические фазы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{11}$.

Размер зерен варьируется от 40 до 70 мкм. Между зернами материала наблюдаются прослойки стеклофазы. Поверхностная пористость

составляет от 30 до 40 %. Адгезионная прочность покрытия – 0,4 кгс/мм². Толщина покрытия составляет от 70 до 230 мкм. Покрытия, полученные по керамической технологии, отличаются от других лучшими остеондуктивными свойствами. Если покрытие наносится на предварительно оксидированный электрохимическим способом титановый сплав ВТ 1-0 и ВТ-6, достигаемая прочность сцепления покрытия – до 10 МПа (сравнительно невысокая) [26–27].

Эмалирование поверхности

Для улучшения биосовместимости титановых имплантатов используется традиционное эмалирование поверхности. Основой биоэмалей для материалов, имплантируемых в организм, являются щелочно-алюмо(боро)силикатные стекла. Такие биокерамические эмали являются совместимыми с тканями живого организма в биологическом отношении лишь тогда, когда они не содержат ванадий. Для повышения биоактивности имплантатов предлагается функциональное градиентное покрытие с использованием биоинертного стекла: гидроксиапатит-стекло-титановый сплав, в котором стекло играет роль компенсатора свойства титана и гидроксиапатита.

Требование к биостеклу в данном композите: биоинертность, ТКЛР стекла не менее $9,7 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, температура наплавления не выше 1000 °С.

Покрытие обладает более высокой прочностью, если ТКЛР эмали меньше, чем у металла, так как эмаль лучше сопротивляется действию сжимающих напряжений. Разница в ТКЛР обычно не должна превышать 15 %. Большое сродство титана к кислороду при нагреве выше 600 °С, с одной стороны, ухудшает механические свойства изделий и одновременно обеспечивает отличную адгезию эмали. При эмалировании на поверхности титана образуется твердая краевая зона, насыщенная газом, и промежуточный слой, состоящий из разных кристаллических фаз со стороны эмали. В результате реакции на границе титана и кремнезема образуются силициды (Ti_5Si_3) и оксиды титана (TiO_2 , TiO). Считается, что сцепление эмали с титаном осуществляется посредством промежуточного слоя.

Электрохимический метод

Сдерживающим фактором использования вышеназванных способов создания биоактивных покрытий, за исключением электрохимического, является дороговизна процесса, небольшая толщина покрытий (1...2 мкм), низкая пористость, несбалансированность по химическому составу, отсутствие химической связи между покрытием и подложкой. Образцы имплантатов с покрытиями, полученными МДО-методом, представлены на рис. 5.4.



Рис. 5.4. Имплантаты с покрытием, содержащим соединения титана, кальция и фосфора [30–31]

Для создания биоактивных покрытий используется электрохимическое окисление титана и его сплавов в кальций-фосфатных насыщенных или диспергированных кальцийфосфатами растворах.

Важную роль в бактериальной колонизации может играть химический состав покрытий и поверхностные свойства. Фазовый состав полученных покрытий представляет собой соединения титана, фосфора и кальция, с соотношением $Ca/P = 0,4-0,6$.

Основные биологические свойства биопокрытий, полученных по электрохимической технологии:

- восполняют локальный дефицит кальция и фосфора для роста костной ткани;
- формируют вокруг имплантата зародышевые центры эндогенной кристаллизации апатита;
- стимулируют образование и рост костной ткани на поверхности имплантата;
- способствуют быстрому срастанию с костью за счет эндогенной кристаллизации апатита и образованию полноценной кости;
- размер пор – до $3...7$ мкм.

Кальций-фосфатные покрытия (рис. 5.5) по фазовому составу представляет собой соединения титана, фосфора и кальция: оксифосфат титана $(TiO)_2P_2O_7$, фосфат титана $Ti_4P_6O_{23}$, кальций-титанат $CaTi_4O_9$, кальций титанофосфат $CaTi_4(PO_4)_6$, кальцийфосфат CaP_4O_{11} и трикальцийфосфат (витлокит) Ca_3PO_4 .

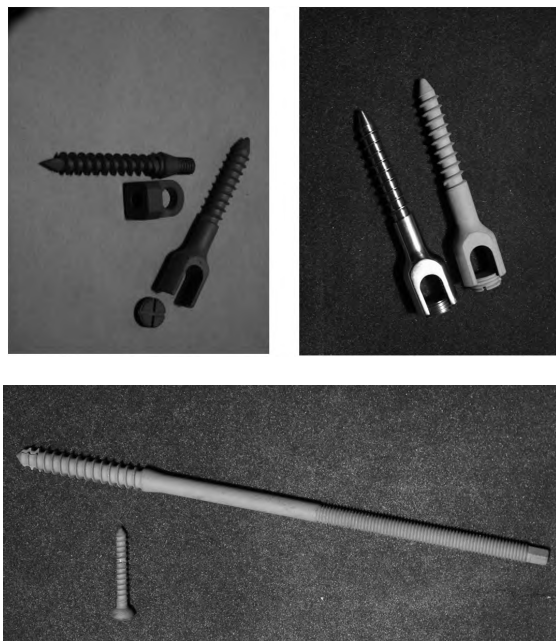


Рис. 5.5. Костные имплантаты с кальций-фосфатным покрытием

Существенной задачей повышения биоактивной функции покрытий является:

- получение на имплантатах пористых кальций-фосфатных покрытий с размерами пор достаточными для адгезии костных клеток;
- увеличение в составе покрытия кальция, с возрастающим соотношением кальция и фосфора;
- формирование комплексных соединений кальция, фосфора и титана в переходном слое для увеличения адгезии к подложке;
- получение кальций-фосфатных соединений, близких по структуре и биологическим свойствам к естественным минералам костной ткани.

Наиболее существенным повышением биоактивности покрытий является создание на поверхности покрытий кальций-фосфатных соединений в виде гидроксиапатита. В этом случае возможно использование комбинированных способов получения покрытий, основанных на использовании керамических и золь-гель технологий. Полученные покрытия будут иметь наноструктурную пористую кальций фосфатную матрицу, внутри которой по керамической технологии будет размещен кристаллический или синтезированный по золь-гель технологии гидроксиапатит (ГА).

5.3. Методы анализа свойств керамических материалов и покрытий

Исследование морфологии, структуры, элементного и фазового состава формируемых слоев и покрытий будет проводиться методами:

- оптической микроскопии;
- туннельной микроскопии;
- электронной и сканирующей микроскопии (сканирующий электронный микроскоп SEM 515 Phillips, просвечивающий электронный микроскоп CM-30 Twin Phillips с приставкой для микроанализа;
- Оже-электронной спектроскопии;
- вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС);
- резерфордского обратного рассеяния (RBS);
- ИК-спектрометрии;
- рентгенофазового анализа (РФА) – рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000.

Термогравиметрические:

- адгезионные свойства покрытий Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000, нанотвердомер NHT-S-AX000X;
- установка для высокотемпературных испытаний в вакууме ПВ-3012М;
- испытательные машины для механических и усталостных испытаний и диагностики материалов.

5.3.1. Рентгенофазовый анализ

Применение рентгеновского излучения основано на том, что его длина волны сопоставима с межатомным расстоянием в кристаллической решетке вещества.

Вещество, которое подвергается действию рентгеновского излучения, испускает вторичное излучение, длина волны которого либо равна длине волны падающих лучей, либо незначительно отличается.

Обработку результатов рентгенофазового анализа осуществляют с помощью полученной рентгенограммы. Рентгенограмма представляет собой графическую зависимость распределения интенсивности отраженных от образца рентгеновских лучей при изменении угла отражения. Если вещество кристаллическое, то на рентгенограмме наблюдается ряд максимумов, положение их на рентгенограмме и интенсивность определяются структурной индивидуальностью исследуемого образца.

В основе же обработки рентгенограммы лежит уравнение Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения, Å; d – межплоскостное расстояние, Å; θ – угол скольжения пучка лучей и плоскости.

Метод позволяет рассчитать межплоскостное расстояние, которое является характеристикой конкретной кристаллической решетки.

Съемка рентгенограмм ведется на дифрактометре типа ДРОН–3М, принципиальная схема которого показана на рис. 5.6.

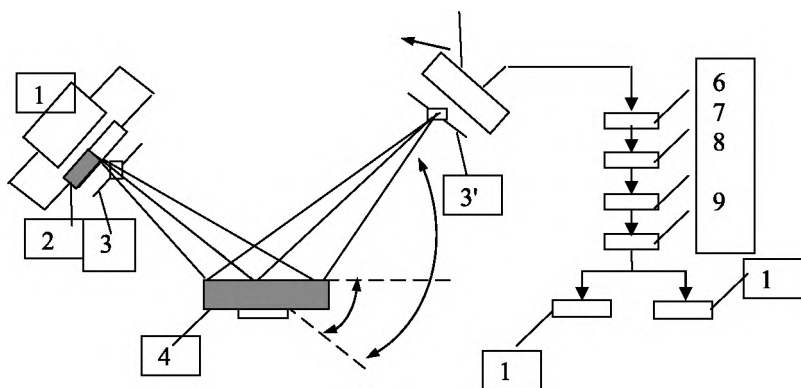


Рис. 5.6. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН–3М:

- 1 – источник высокого напряжения; 2 – рентгеновская трубка; 3, 3' – диафрагмы;
4 – образец; 5 – счетчик квантов; 6 – фотоэлектронный умножитель;
7 – усилитель; 8 – дискриминатор; 9 – пересчетная схема;
10 – самопишущее устройство; 11 – интенсиметр

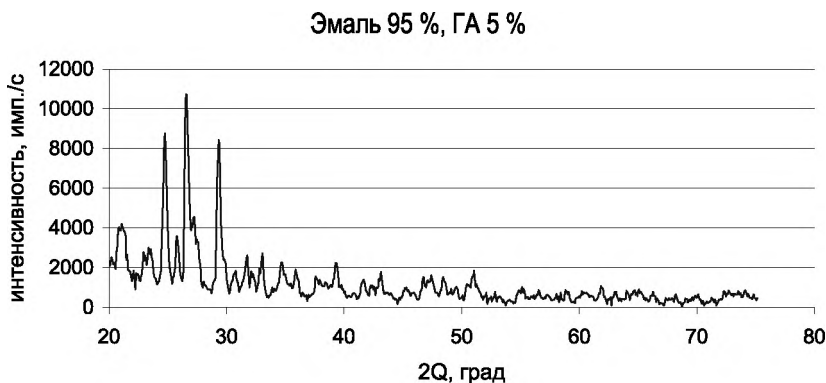


Рис. 5.7. Рентгенограмма образца полевошпатовой эмали с добавкой гидроксиапатита после термообработки

Типичный вид рентгенограммы, полученной на дифрактометре, представлен на рис. 5.7. Значения угла θ для расчета d , отвечающего любому рефлексу, определяются положением центра тяжести пика. Чаще всего, если пик (рефлекс) достаточно узкий и симметричный, пользуются положением максимума. Обработка такой рентгенограммы с целью идентификации фаз показана в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Рентгенофазовый анализ состава «Эмаль 99 % – ГА 1 %»

№	2 Θ , град	Θ , град	$I_{абс}$, имп./с	$I_{отн}$, %	d , нм	Справочные данные		
						ГА	Лейцит	Ортоклаз
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	21,1573	10,57865	5516	50	0,419908			
2	23,1013	11,55065	2329	21	0,384994			
3	23,5227	11,76135	4237	38	0,378191			
4	24,702	12,351	10948	100	0,360397			
5	25,8073	12,90365	3992	36	0,345207			
6	26,8513	13,42565	6463	59	0,332017			
7	29,422	14,711	3180	29	0,303567			0,303 ₇₀
8	29,8393	14,91965	2752	25	0,299416			0,2992 ₅₀
9	30,6773	15,33865	1773	16	0,291425			
10	31,5787	15,78935	1464	13	0,283309			
11	32,3807	16,19035	1766	16	0,276473			0,276 ₂₀
12	33,1053	16,55265	2010	18	0,270586			
13	34,8593	17,42965	2936	27	0,257362			0,2571 ₃₀
14	36,0787	18,03935	1441	13	0,248939		0,2487 ₃₀	
15	37,8	18,9	1622	15	0,237989			
16	38,36	19,18	1880	17	0,234643			
17	40,5127	20,25635	775	7	0,222658			
18	41,8313	20,91565	1312	12	0,215939			
19	42,4573	21,22865	1345	12	0,212899			
20	43,292	21,646	1197	11	0,208986			
21	45,4267	22,71335	948	9	0,19965		0,1995 ₂₀	
22	47,3347	23,66735	1150	11	0,192038			
23	51,048	25,524	1645	15	0,178907		0,1785 ₂₀	
24	55,262	27,631	1020	9	0,16622		0,1663 ₅₅	
25	58,1113	29,05565	784	7	0,158731		0,1585 ₄₀	
26	59,162	29,581	881	8	0,15616			
27	61,2053	30,60265	1465	13	0,151428			
28	61,9267	30,96335	1075	10	0,149836		0,149 ₁₀	
29	63,1093	31,55465	640	6	0,14731	0,1473 ₁₀		
30	65,332	32,666	452	4	0,142826	0,1428 ₉		
31	69,466	34,733	503	5	0,135302		0,1354 ₃₀	0,135 ₂₀
32	71,4327	35,71635	395	4	0,132053		0,1320 ₂₀	0,132 ₄₀
33	72,8827	36,44135	957	9	0,129779		0,1294 ₅₀	

5.3.2. Определение пористости

В изделиях на основе силикатов имеются открытые (сообщающиеся между собой и внешней средой) и закрытые (изолированные друг от друга и внешней среды) поры. В соответствии с этим различают три основных вида пористости: общую, открытую и закрытую. Общая, или истинная пористость – это отношение общего объема пор тела (открытых и закрытых) к его объему, включая объем всех его пор. Истинная пористость численно равна сумме открытой и закрытой пористости, обозначается через Π или $\Pi_{\text{и}}$ и выражается в процентах.

Открытая, или кажущаяся пористость – это отношение объема всех открытых пор тела ко всему его объему, включая объем всех пор, обозначают ее через Π_o и выражают в процентах. Наличие открытой пористости – необходимое условие протекания процесса остеогенеза.

Закрытая пористость – это отношение объема всех замкнутых пор тела к его объему, включая объем всех пор, обозначают ее через Π_z и выражают в процентах.

Пористость изделий определяют методом насыщения и гидростатического взвешивания. Для насыщения жидкостью высушенные до постоянной массы образцы подвергают кипячению либо вакуумированию, после чего на воздухе и в погруженном состоянии взвешивают на аналитических и гидростатических весах соответственно. Открытую пористость Π_o подсчитывают по формуле:

$$\Pi_o = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \cdot 100,$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г; m_1 и m_2 – масса образца насыщенного жидкостью, при взвешивании соответственно на воздухе и в жидкости, г.

О степени спекания образцов свидетельствует величина водопоглощения, которая определяется тем же методом, что и пористость, и рассчитывается по формуле:

$$B = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100.$$

5.3.3. Определение плотности

Плотность, как и пористость, являются важнейшими характеристиками силикатных материалов и изделий, от которых зависит большинство механических, тепловых и других свойств.

Различают обычно три вида плотности: истинную, кажущуюся и относительную.

Истинная плотность является физической константой для индивидуального вещества и зависит от строения кристаллов, прежде всего от плотности упаковки в них атомов. Ее определяют как отношение покаящейся массы материала к его объему без пор. Обозначают ее через γ и выражают в г/см^3 .

Кажущаяся плотность – это отношение массы тела ко всему занятому объему, включая поры; обозначают ее через ρ и выражают в г/см^3 , кг/м^3 , т/м^3 , а также в кг/л .

Относительную плотность определяют как отношение кажущейся плотности к истинной; обозначают ее через $K_{\text{тв}}$ и выражают в долях единицы либо в процентах. Она представляет собой объемную долю твердого вещества в материале.

В ряде случаев для характеристики укладки сыпучих материалов применяют понятие насыпной плотности. Ее определяют как отношение массы насыпанного материала к занимаемому им объему, включая поры; выражают в тех же единицах, что кажущуюся плотность.

В данной работе определяется кажущаяся плотность исследуемых образцов.

Испытания проводятся по той же схеме, что и определение пористости материалов. Кажущуюся плотность ρ подсчитывают по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \gamma_{\text{ж}}}{m_1 - m_2},$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г; m_1 и m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании соответственно на воздухе и в жидкости, г; $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность использованной жидкости, г/см^3 .

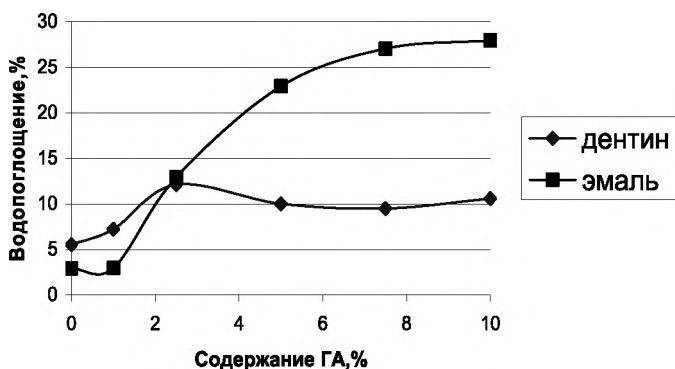


Рис. 5.8. Зависимость величины водопоглощения исследуемого материала от количества вводимой добавки гидроксиапатита

Полученные данные, оформленные в виде таблиц и графиков (например, рис. 5.8), используют для установления зависимости свойств материалов от их состава.

5.3.4. Определение линейной усадки при обжиге

Увеличение линейной усадки керамики в процессе обжига приводит к значительному ухудшению ее прилегания из-за повышенной деформации и, как следствие, к дополнительной обработке (припасовке изделия к имеющимся костным фрагментам). Для оценки линейной усадки определяют уменьшение длины (в нашем случае, диаметра) образца после обжига.

Диаметр обожженных образцов измеряют с помощью штангенциркуля. Диаметр сырого образца определяют как диаметр отверстия в форме для его изготовления. Линейную усадку при обжиге L_s , %, рассчитывают по формуле:

$$D_s = \frac{D_m - D_i}{D_m} \cdot 100,$$

где D_m – диаметр отверстия формы, мм; D_s – диаметр обожженного образца, мм.

Результат испытаний на линейную усадку рассчитывают в процентах как среднее арифметическое значение показаний. Затем определяют среднее квадратичное отклонение D_l полученных значений усадки по формуле:

$$D_l = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sigma_i - \sigma_{cp})^2}{n-1}},$$

где σ_i – усадка i -го образца, %; σ_{cp} – среднее арифметическое значение усадки образцов, %; n – число образцов.

5.3.5. Определение химической растворимости

Химическая растворимость свидетельствует о химической стойкости керамического материала, т. е. его способности противостоять растворяющему воздействию среды организма. Сущность метода заключается в выдерживании керамических образцов в 4%-м растворе уксусной кислоты в течение суток и оценке изменения их массы.

Обожженные образцы керамики помещают в химический стакан, затем образцы заливают 4%-м раствором уксусной кислоты и оставляют на 24 часа. После этого образцы тщательно промывают дистиллированной водой, высушивают при 150 °С в течение 4 часов, повторно взвешивают на аналитических весах и рассчитывают потерю массы в процентах. Химическую растворимость Δ , %, рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100,$$

где M_1 – масса образца до выдерживания в уксусной кислоте, г;
 M_2 – масса образца после выдерживания в уксусной кислоте, г.

Химическая растворимость (потеря массы в кислом растворе) не должна превышать 0,05 %.

5.3.6. Определение прочности при сжатии

Пределом прочности при сжатии (прочность при сжатии) называют максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения, и выражают обычно в МПа.

Прочность при сжатии определяют на образцах, форма и размеры которых установлены соответствующими ГОСТами и техническими условиями. В качестве образцов обычно используют кубики или цилиндры.

Испытания на сжатие материалов имеют большие методические трудности. При небольших перекосах образца или неправильной форме образца в нем возникают изгибающие нагрузки, что заметно снижает прочность, также при небольших отклонениях от правильной формы (отсутствие параллельности противоположных поверхностей) возникают изгибающий момент и сдвиговые усилия. В тех случаях, когда на поверхностях образца, которые испытывают давление, имеются шероховатости и неровности, они являются концентраторами напряжений. В результате материал начинает выкрашиваться и образец разрушается при заниженных усилиях. Таким образом, поверхности, к которым прикладывают давление, должны быть тщательно отшлифованы, а соотношение высоты и ширины образца лежать в пределах от 0,8:1 до 1,3:1.

Испытание прочности материалов при сжатии производится на гидравлических прессах и универсальных испытательных машинах, которые обеспечивают равномерный и плавный подъем нагрузки в достаточно широком диапазоне ее измерения, причем значения разрушающего давления отсчитываются вполне точно. Определение прочности при сжатии исследуемых образцов проводилось на разрывной машине 2167 Р-50.

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$ рассчитывают как величину разрушающей нагрузки, отнесенную к площади поперечного сечения образца:

$$\sigma_{сж} = P / S, \text{ МПа},$$

где P – разрушающая нагрузка, кгс; S – площадь поперечного сечения образца

$$\left(\text{для круглого сечения} - \frac{\pi \cdot d^2}{4} \right), \text{ см}^2.$$

5.3.7. Нейтронно-активационный анализ

Активационный анализ – это наиболее широко распространенный радиоаналитический метод, применяемый для обнаружения и определения элементов. Метод основан на активации неактивных атомов определяемых элементов и образовании в результате ядерных реакций радионуклидов, по активности которых проводят определение.

Для осуществления активационного анализа нужно подвергнуть исследуемый образец облучению потоком бомбардирующих частиц, нейтронов в ядерном реакторе. Ядерная реакция с тепловыми нейтронами имеет для многих элементов большое эффективное сечение активации, вследствие чего она играет наиболее важную роль для анализа по сравнению с другими ядерными реакциями. Активность, а, следовательно, и количество радионуклида, образующегося в результате ядерной реакции при активации образца, прямо пропорционально массе определяемого элемента в образце. Следовательно, по измеренной интенсивности излучения данного радионуклида в образце после активации можно количественно оценить содержание элемента в нем.

Качественный активационный анализ. После активации исследуемого образца идентифицируют образовавшиеся радионуклиды; часто для этого применяют ядерно-физические методы без разложения образца. Идентификация выполняется на основе определения следующих трех ядерно-физических характеристик: тип или типы испускаемого излучения; период полураспада; энергия испускаемого излучения.

Количественный анализ. Относительный метод активационного анализа довольно прост. Однако при его использовании встречаются трудности, связанные с воспроизводимостью результатов. Метод основан на том, что сравниваются активности анализируемого и стандартного образцов. Активацию двух образцов нужно проводить в совершенно одинаковых условиях. Лучше всего активировать образцы одновременно, помещая исследуемый и стандартные образцы как можно ближе друг к другу, что практически исключает погрешность, которая могла бы возникнуть из-за неоднородности потока нейтронов от используемого источника – ядерного реактора. Активность необходимо измерять в совершенно одинаковых условиях при сравнении активностей анализируемого A_x и стандартного A_s образцов после их облучения в одинаковых условиях, т. к. от этого сильно зависит точность определения. Если количество определяемого компонента в стандартном образце m_s точно известно, количество этого компонента в анализируемом образце m_x можно рассчитать с помощью уравнения:

$$m_x = m_s(A_x / A_s).$$

Высокая чувствительность радиоактивационного анализа – его главное преимущество, однако тот факт, что метод позволяет исключить ошибки, обусловленные загрязнениями примесями в реактивах, применяющихся в химическом анализе, тоже очень важен. Преимуществом анализа является его специфичность. Поскольку ядерные свойства радиоактивного изотопа являются уникальными характеристиками данного изотопа, измерив эти характеристики, можно быть уверенным в том, что измеренная активность соответствует определяемому элементу.

Основным недостатком нейтронно-активационного метода анализа является необходимость использовать ядерный реактор для достижения наивысшей чувствительности. К недостаткам относится и тот факт, что радиоактивационный анализ определяет только общее количество элемента вне зависимости от валентного состояния [36, 37].

5.3.8. Определение цветовых характеристик стоматологических покрытий

В данном разделе излагается метод установления объективных цветовых характеристик, основанный на применении компьютерных программ и цветовой диаграммы.

Образцы, цветовые характеристики которых нужно определить, изготовленные в виде таблеток, после обжига в вакууме или в воздушной среде сканируются с помощью программы Corel Photo Paint, разрешение сканирования – не менее 600 dpi. Отсканированное изображение поверхности образцов анализируется с помощью программы Adobe Photoshop CS. Цвет образцов определяется как наложение красного, синего, зеленого цветов, в виде числовых значений координат RGB. По полученным значениям рассчитываются координаты цветности X , Y по формулам:

$$\begin{aligned} X &= R / (R + G + B), \\ Y &= G / (R + G + B). \end{aligned}$$

По полученным ординатам с помощью цветового графика (рис. 5.9) определялось значение длины волны (нм). Цветовой график представлен в виде треугольника RGB , на площади которого целиком помещается кривая спектральных цветов. Любой цвет может быть представлен в виде суммы трех цветов: красного R , зеленого G и синего B . Точка состава обозначена буквой E . Точка W на графике соответствует белому цвету равноэнергетического спектра. Пересечение прямой, проведенной

через точку W и точку E , характеризующую данную цветность, с линией спектральных цветов RG , дает длину волны λ_E , которая и определяет «цветовой тон». «Чистота цвета» равна отношению яркости цвета в точке E к суммарной яркости света в точках W и E .

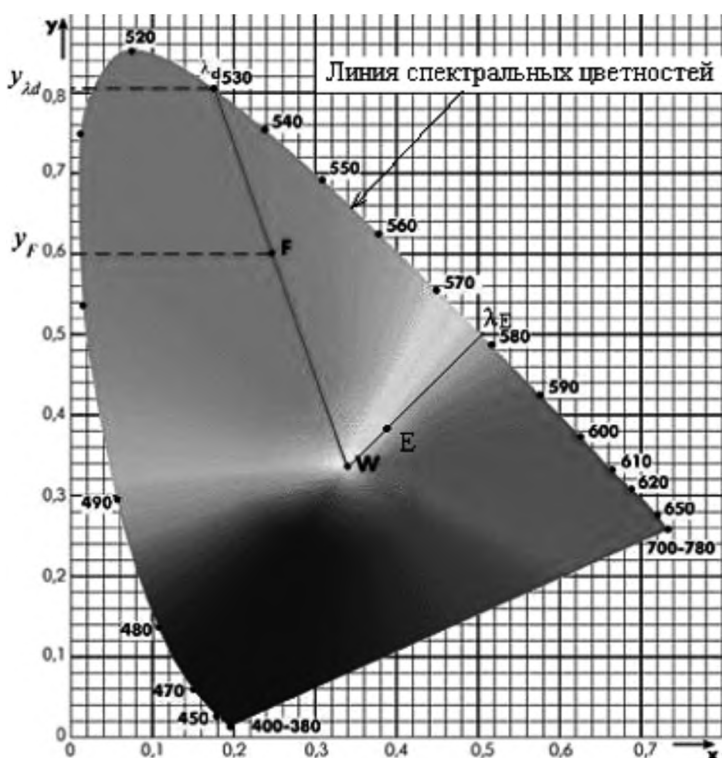



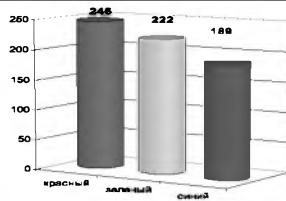

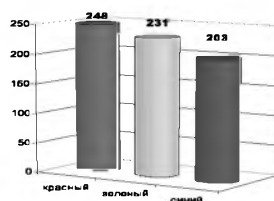

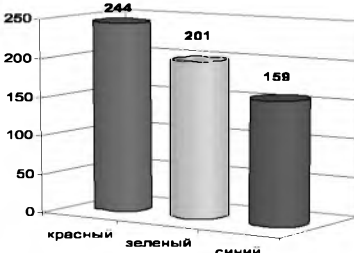

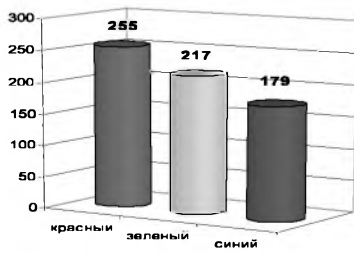
Рис. 5.9. Цветовой график, представленный в виде треугольника

Все точки светового графика, лежащие на прямой WE , характеризуются различной чистотой цвета и могут быть получены путем смешивания разного количества монохроматического излучения с длиной λ_E и белого цвета.

На рисунках в табл. 5.12. показано получаемое распределение цветов в образцах дентина в зависимости от содержания красящих оксидов и вида основного сырья.

Таблица 5.3

Распределение цветов в образцах дентина в зависимости от содержания красящих оксидов и вида основного сырья

№ образца, состав	Вид образца	Распределение цвета								
1. Дентин (вид основного сырья – сырая шихта) +5 % добавки РЗО		 <table><tr><th>Цвет</th><th>Значение</th></tr><tr><td>красный</td><td>246</td></tr><tr><td>зеленый</td><td>222</td></tr><tr><td>синий</td><td>188</td></tr></table>	Цвет	Значение	красный	246	зеленый	222	синий	188
Цвет	Значение									
красный	246									
зеленый	222									
синий	188									
2. Дентин (вид основного сырья – готовая фритта) +5 % добавки РЗО		 <table><tr><th>Цвет</th><th>Значение</th></tr><tr><td>красный</td><td>248</td></tr><tr><td>зеленый</td><td>231</td></tr><tr><td>синий</td><td>203</td></tr></table>	Цвет	Значение	красный	248	зеленый	231	синий	203
Цвет	Значение									
красный	248									
зеленый	231									
синий	203									
3. Дентин (вид основного сырья – сырая шихта) + 10 % добавки РЗО		 <table><tr><th>Цвет</th><th>Значение</th></tr><tr><td>красный</td><td>244</td></tr><tr><td>зеленый</td><td>201</td></tr><tr><td>синий</td><td>159</td></tr></table>	Цвет	Значение	красный	244	зеленый	201	синий	159
Цвет	Значение									
красный	244									
зеленый	201									
синий	159									
4. Дентин (вид основного сырья – готовая фритта) +10 % добавки РЗО		 <table><tr><th>Цвет</th><th>Значение</th></tr><tr><td>красный</td><td>255</td></tr><tr><td>зеленый</td><td>217</td></tr><tr><td>синий</td><td>179</td></tr></table>	Цвет	Значение	красный	255	зеленый	217	синий	179
Цвет	Значение									
красный	255									
зеленый	217									
синий	179									

5.3.9. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Метод ИК-спектроскопии, основанный на поглощении веществом теплового излучения в области $600 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ ($2,5 \dots 16,7 \text{ мкм}$), является универсальным аналитическим методом.

Объекты исследования ИК-спектроскопии могут быть жидкими, твердыми, газообразными, могут быть как органическими, так и неорганическими.

ИК-спектроскопию можно использовать для определения примесей, но только в том случае, если они достаточно сильно поглощают в области, умеренно прозрачной для действующего вещества. Толстые пленки вещества и высокая концентрация дают возможность определять следы примесей ($0,1 \%$), особенно при использовании техники дифференциальной спектроскопии.

Однако метод ИК-спектроскопии имеет свои ограничения, например, в ИК-области прозрачны только одноатомные газы и неполярные молекулы (Ne , He , O_2 , N_2 , H_2), а такой распространенный растворитель, как вода, неприменим, так как очень сильно поглощает в ИК-области и растворяет окна кювет, сделанные из кристаллов солей.

Общим свойством всех веществ является способность избирательно поглощать электромагнитное излучение в широком интервале частот, начиная с радиоволн и заканчивая γ -лучами. Оптические спектры простираются от далекой инфракрасной области, граничащей с микроволновой, до рентгеновских лучей.

Для снятия ИК-спектров, как правило, используют двухлучевые спектрометры с оптическим нулем следующего типа: «Specord 75 IR», «Specord M-80», «Umicam SP-200», «Beckman IR-11», «Perkin-Elmer», «Bruker», «Shimadzu FTIR-8900», «MTIFS 01» и др.

1. Область $0,8 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ ($0,8 \dots 2 \text{ мкм}$) – ближняя инфракрасная область. Материалом оптики в ней используются стекло и кварц, источником излучения – лампа накаливания и тепловые источники, приемниками – фотосопротивления, термоэлементы и болометры.

2. Область $2 \cdot 10^{-4} \dots 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ($2 \dots 40 \text{ мкм}$) – фундаментальная инфракрасная область. В качестве материала оптики может служить солевая оптика. Источники излучения – штифты Нернста и Глобара, приемники излучения – термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники. Эта область ИК-спектроскопии имеет очень важное практическое значение при исследовании структуры органических молекул.

3. Область до $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ (до 200 мкм) – далекая инфракрасная область. Исследование проводят с помощью дифракционных решеток. Для исследования строения органических соединений применяется редко [39].

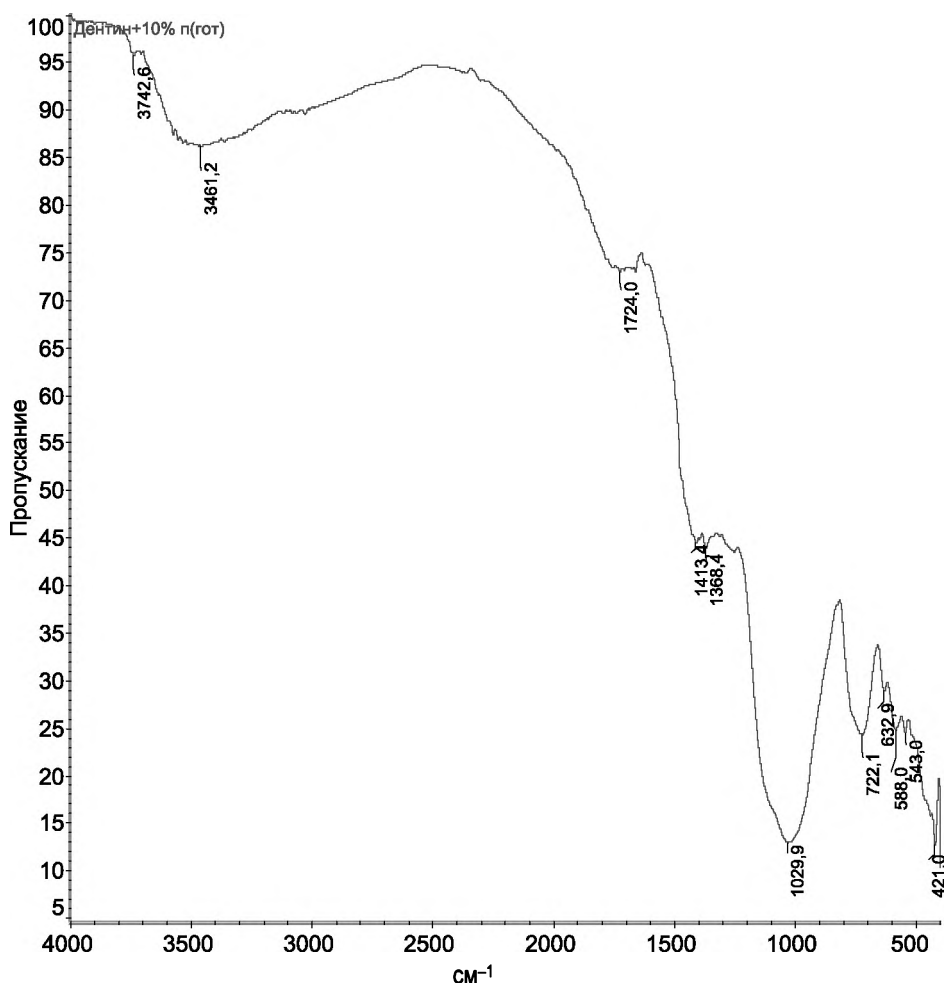


Рис. 5.10. Инфракрасный спектр поглощения образца дентина с добавками оксидов редкоземельных элементов

При анализе полос поглощения образца на основе дентина с содержанием добавки ($\text{CeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) определили наличие полос поглощения, характерных для следующих соединений: ортоклаз (1760), (730 – тип связи Si-O-Al (Si) – валентный; нефелин (1400), микроклин (1030) – тип связи Si(Al)-O – валентный; альбит (460 – тип связи O-Si-O – деформационный); оксиды редкоземельных элементов (3461.2 , 1368.4, 421.0) (рис. 5.10).

Принципиальная схема прибора для исследования оптических спектров приведена на рис. 5.11.

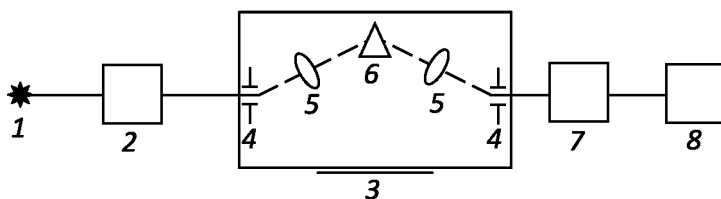


Рис. 5.11. Схема спектрального прибора:

- 1 – источник излучения; 2 – кювета с образцом; 3 – монохроматор;
4 – входная и выходная щели монохроматора; 5 – фокусирующая оптика;
6 – диспергирующая оптика – призма или дифракционная решетка;
7 – приемник излучения; 8 – регистрирующее устройство*

Современные двухлучевые инфракрасные спектрометры состоят из следующих 5 основных элементов:

- источника излучения;
- кюветного отделения;
- фотометра;
- монохроматора;
- приемника.

5.3.10. Рентгенофлуоресцентный анализ

Если состав образца первоначально не известен, то при проведении анализа вначале необходимо провести качественный анализ, в результате которого определяется элементарный состав анализируемой пробы. С этой целью записывается обзорный спектр образца и по таблицам длин волн обнаруженных рентгеновских линий определяется качественный элементный состав пробы.

Флуоресцентный метод основан на анализе материала по вторичным характеристическим спектрам. Вещество помещают вблизи анода мощной рентгеновской трубки, излучение которой возбуждает вторичное излучение исследуемого вещества. В этом случае для регистрации используют только ионизационный метод, поскольку интенсивность вторичного излучения очень мала. Основное достоинство данного метода состоит в том, что он позволяет проводить экспресс-анализ, а объект при анализе не нагревается, кроме того не требуется его разрушения для снятия спектра. Чувствительность метода наивысшая и достигает 0,04...0,0005 %. Для фокусировки и увеличения яркости применяются изогнутые кристаллы – NaCl, Al (разрешение мало), кварц, LiF.

При проведении качественного анализа определяют только положение линий относительно эталона, например, анода. Индицирование проводят по таблицам спектральных линий.

Количественный анализ проводят чаще всего методом внутреннего стандарта:

$$C_a / C_{ст} = k(I_a / I_{ст}),$$

где C_a и $C_{ст}$ – концентрации анализируемого элемента и эталона; k – экспериментальный коэффициент, определенный для известного соотношения. Величина k определяется соотношением количества стандарта и пробы и соотношением вероятностей соответствующих переходов.

В общем случае интенсивность аналитической линии вторичного спектра зависит не только от количества определяемого элемента в пробе, но и от ряда факторов, непосредственно связанных с общим составом анализируемого образца, состоянием материала пробы, условиями проведения анализа. В связи с этим зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации определяемого элемента записывается в виде

$$I_a = f(C_a, \alpha_a, \beta_a),$$

где α_a и β_a – параметры, величина которых определяется различными факторами, связанными, соответственно, с анализируемым материалом α_a и условиями проведения анализа β_a . Нахождение аналитического вида этой зависимости, учитывающей реальные условия возбуждения рентгеновской флуоресценции при рентгеноспектральном анализе, является основной задачей, требующей своего разрешения при проведении точных количественных анализов.

Основными узлами современной аппаратуры для проведения рентгеноспектрального анализа являются:

- 1) интенсивный, стабильно работающий источник рентгеновских лучей для возбуждения флуоресцентного излучения анализируемого образца;
- 2) спектрометр для разложения рентгеновского излучения образца в спектр и выделения необходимой аналитической линии;
- 3) устройства, регистрирующие рентгеновское излучение;
- 4) электронная аппаратура, управляющая всеми устройствами рентгеновского прибора, вычислительной техники, обеспечивающей обработку экспериментальных данных.

Основным устройством рентгеновской установки для проведения спектрального анализа является рентгеновский спектрометр (рис. 5.12), который предназначен для выделения заданной линии спектра из флуоресцентного излучения образца.

В рентгеновских кристалл-флуоресцентных спектрометрах для этой цели используется явление дифракции рентгеновского излучения на кристалле.

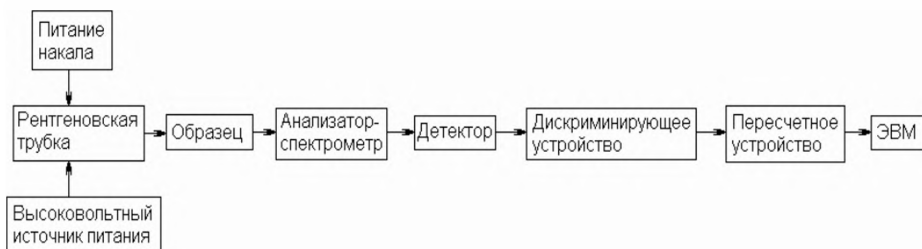


Рис. 5.12. Схема установки для рентгеноспектрального анализа

Если пучок полихроматических рентгеновских лучей направить под определенным углом на плоскую монокристаллическую пластину, то от нее будет отражаться под тем же углом только рентгеновское излучение определенной длины волны λ , соответствующая длина волны и параметры кристалл-анализатора связаны известным соотношением Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

где d (Å) – межплоскостное расстояние между атомными плоскостями, от которых происходит отражение рентгеновских лучей; θ – угол падения излучения на отражающую плоскость.

Меняя угол падения флуоресцентного излучения на кристалл (например, путем поворота кристалла), можно последовательно отразить и зарегистрировать детектором излучения все характеристические линии флуоресценции образца, т. е. снять спектр излучения.

5.3.11. Расчет термического коэффициента линейного расширения

Существует несколько экспериментальных методов определения ТКЛР, в том числе и расчетный. Расчет ТКЛР производится по формуле:

$$\alpha \cdot 10^7 = \sum n_i \cdot \alpha_i' / \sum n_i,$$

где n_i – содержание оксидов, число молей; α_i' – парциальный коэффициент компонентов стекла (определяется по справочным данным).

Для SiO_2 :

$$\alpha_{\text{SiO}_2}' \cdot 10^7 = 38 - 1,0 (N_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 в стекле, мол. %. Если количество оксида кремния в стекле не превышает 67 мол. %, то N_{SiO_2} принимается постоянным и равным 38.

Для B_2O_3 :

$$\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3}' \cdot 10^7 = 12,5 (4 - \psi) - 50,$$

где ψ – отношение суммарного числа молей оксидов Li_2O , K_2O , Na_2O , CaO , BaO , CdO к числу молей B_2O_3 ; если $\psi > 4$, то $\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3}' \cdot 10^7 > 50$. При вычислении ψ наличие MgO , ZnO , PbO не принимается во внимание.

5.3.12. Определения прочности сцепления металла и керамики

Одной из основных характеристик, имеющих важное значение для эксплуатации металлокерамических стоматологических протезов, является прочность керамического слоя и его адгезия к металлу. Оценку прочности сцепления металла и керамики в данной работе определяли с помощью прибора «Micro Scratch Tester» (Швейцария) (рис. 5.13).

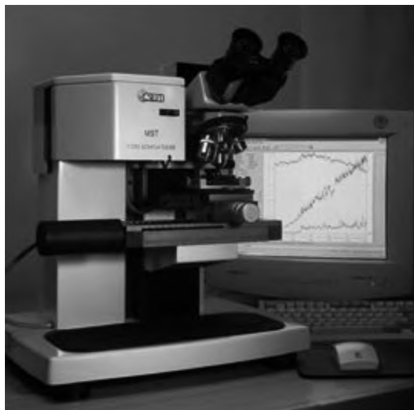


Рис. 5.13. «Micro Scratch Tester» (Швейцария)



Рис. 5.14. Индентор

Определение производили методом нанесения черты алмазным индентором в виде пирамидки по готовому покрытию (рис. 5.14).

При испытании образцов во время движения индентора по поверхности оценивали нагрузку, при которой происходит отрыв покрытия от металлической основы, то есть индентором полностью снимали верхний (керамический) слой и вершина пирамидки касалась металлической подложки. В момент отрыва покрытия наблюдали резкое изме-

нение характера кривых силы трения, коэффициента трения и акустической эмиссии, значения и характер изменений представляли в виде графика (рис. 5.15).

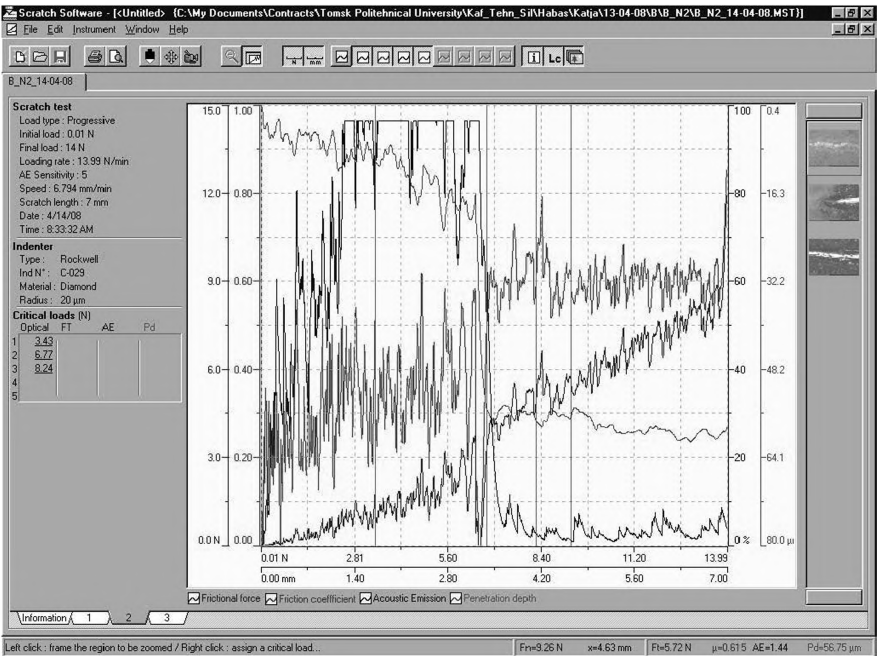


Рис. 5.15. График изменения характера кривых силы трения, коэффициента трения и акустической эмиссии

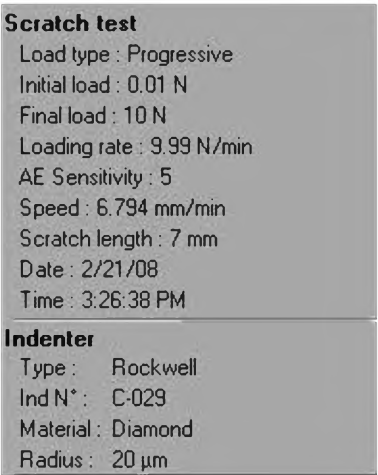


Рис. 5.16. Параметры работы прибора

Для каждого испытания устанавливали индивидуальные параметры работы прибора, такие как начальная и конечная нагрузки, скорость движения индентора и длина наносимой черты. Для данной работы были установлены следующие параметры (рис. 5.16):

- начальная нагрузка – 0,1 Н;
- конечная нагрузка – 10 Н;
- скорость движения индентора – 6,794 мм/мин;
- длина черты – 7 мм.

После нанесения индентором черты покрытие анализировали под микроскопом (рис. 5.17).

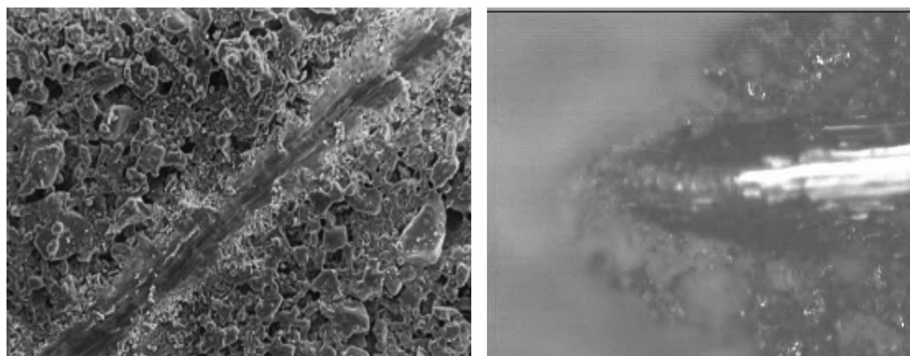


Рис. 5.17. Снимки керамических покрытий, нарушенных алмазным индентором прибора «Micro Scratch Tester», правый снимок соответствует моменту отрыва покрытия

Наименьшее значение акустической эмиссии (наименьший уровень шума) соответствует более глубокому проникновению индентора в металл, то есть продвижению индентора по более пластичной составляющей композиции, повышенный уровень шума характерен для того случая, когда алмазная пирамидка касается металла только вершиной. Уровень шума отражает как прочность сцепления покрытия с металлом, так и характер самого покрытия. Величина силы трения индентора о поверхность покрытия в момент отрыва в целом соответствует усилию, затраченному на отрыв: чем больше усилие отрыва, тем выше сила трения в момент отрыва. Соответственно, тем выше адгезия керамического слоя и металла.

Прочность сцепления керамического покрытия и металлической подложки оценивается также путем сравнения величины силы трения в момент отрыва различных образцов.

Таким образом, использование прибора «Micro Scratch Tester» (Швейцария) позволяет осуществлять экспресс-определение прочности сцепления грунтового слоя и сплава основы стоматологической коронки.

5.3.13. Оценка шероховатости поверхности

Условием прочного соединения металла и керамики является идеально чистая поверхность металлической подложки перед нанесением керамического покрытия. Для этой цели используют пескоструйную обработку поверхности металла с помощью корундового песка с определенным размером частиц. Шероховатая поверхность способствует более активному взаимодействию поверхности металла с расплавом керамики в процессе обжига.

Шероховатость поверхности в технике оценивается по неровностям профиля, получаемого путем сечения реальной поверхности плоскостью. Базой для отсчета отклонений профиля является средняя линия профиля. ГОСТ 27964–88 учитывает свойства шероховатости поверхности независимо от способа ее получения и распространяется на все виды материалов. Для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхности установлены основные параметры R_z и R_a , представляющие собой среднюю высоту неровностей профиля (R_a – всех неровностей, R_z – наибольших неровностей). Таким образом, чем выше шероховатость поверхности, тем больше численные значения R_z и R_a .

Анализ рельефа поверхности образцов производили на приборе «Micromasure 3D Non contact Profilometry», Франция (рис. 5.18).



Рис. 5.18. «Micromasure 3D Non contact Profilometry», Франция

Результаты представлены в виде трехмерного (рис. 5.19, 5.20), графического (рис. 5.19) изображения поверхности и таблиц данных.

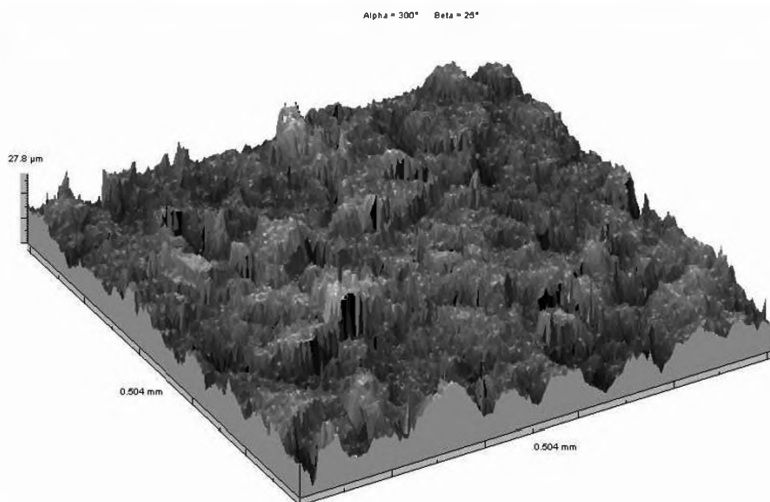


Рис. 5.19. Трехмерное изображение изучаемой поверхности.
Поверхность металла после пескоструйной обработки корундовым песком
с диаметром частиц 250 мкм

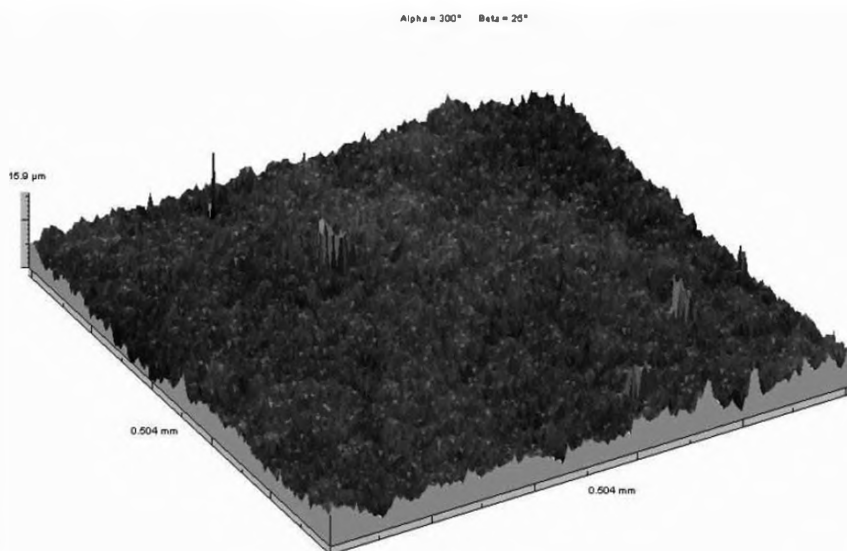


Рис. 5.20. Трехмерное изображение изучаемой поверхности.
Поверхность металла после пескоструйной обработки корундовым песком
с диаметром частиц 50 мкм

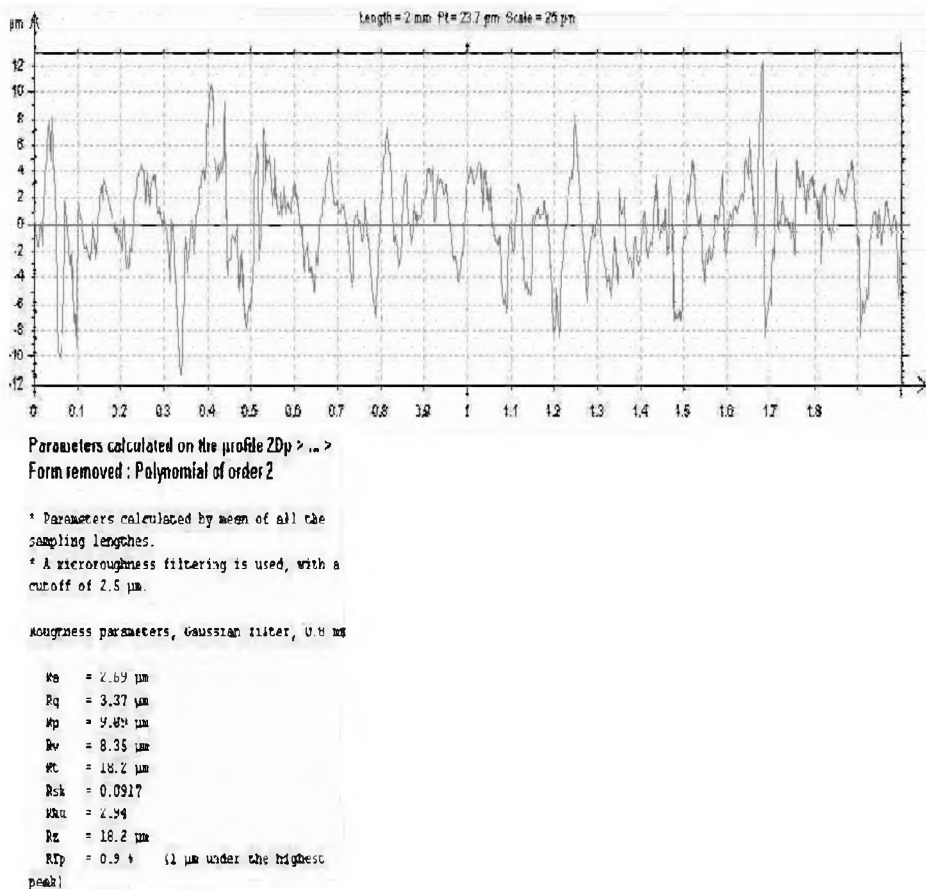


Рис. 5.21. Характеристика шероховатости поверхности образца

5.3.14. Исследование маскирующей способности керамических покрытий

Оценку маскирующей способности керамического покрытия проводили с применением компьютерных цветовых моделей RGB по программе Adobe Photoshop. Метод применяли для обработки компьютерного изображения поверхностей образцов.

Применение метода цветовых моделей основано на том, что при нанесении керамическое покрытие маскирует металлическую подложку и чем более сильная маскирующая способность покрытия, тем более светлой становится анализируемая площадь. Цветовая модель RGB является аддитивной: любой цвет есть сочетание трех основных цветов: красного – *Red*, зеленого – *Green* и синего – *Blue*. В программе имеется 256-уровневая градация тона. Совмещение трех цветов дает ахромати-

ческий серый цвет, который при увеличении яркости приближается к белому цвету. Белому цвету соответствует максимальное значение яркости с координатами RGB (256, 256, 256), черному – нулевое. Все остальные цвета и уровни тона имеют промежуточные значения. С помощью инструмента гистограмм этой программы возможна оценка яркости изображения в цифровом виде. Таким образом, по яркости покрытия можно судить о маскирующей способности каждого покрытия.

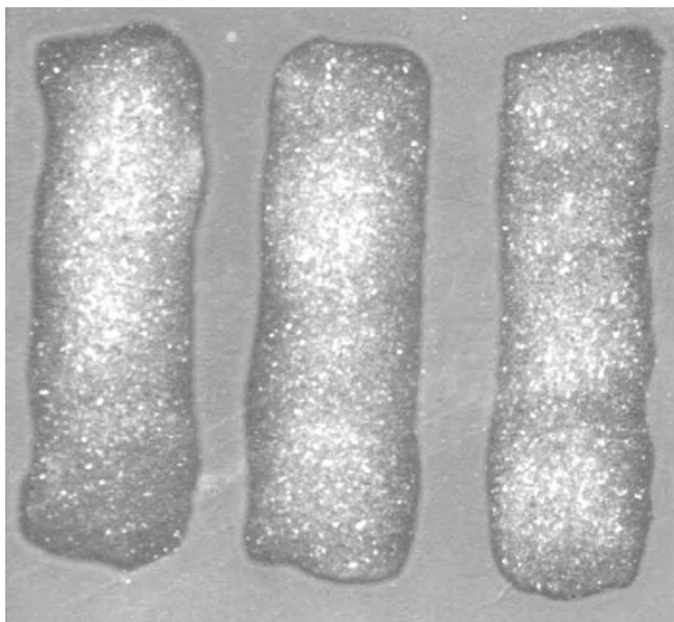


Рис. 5.22. Сканированное изображение исследуемой пластины

Порядок проведения анализа заключается в следующем:

1. Получение сканированного изображения образца с помощью любой компьютерной программы, позволяющей это сделать (COREL PHOTO PAINT, COREL DRAW и др.) (рис. 5.22).
2. Обработка полученного изображения с помощью компьютерных цветовых моделей RGB по программе Adobe Photoshop, в том числе:
 - выделение редактируемой области в диапазоне 22500...37000 пикселей (рис. 5.23);
 - проверка динамического диапазона изображения путем построения гистограммы (рис. 5.24);
 - построение графиков зависимости значения яркости от состава керамического покрытия.

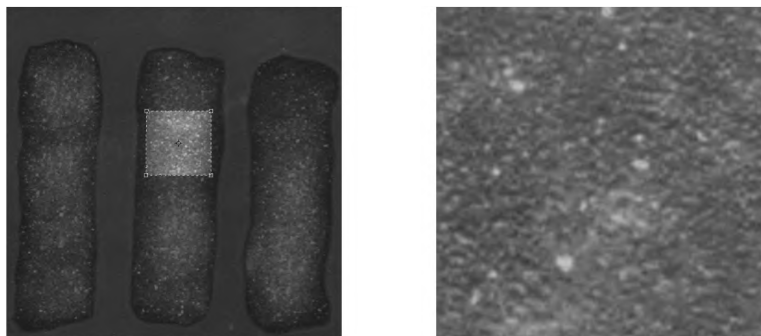


Рис. 5.23. Выделенная анализируемая область

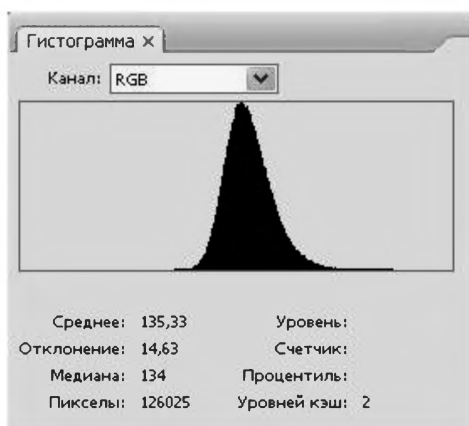


Рис. 5.24. Гистограмма анализируемой области изображения

Следует заметить, что при построении гистограмм обязательным условием является постоянство анализируемой площади поверхности образцов, т. к. гистограмма – это график распределения пикселей изображения по яркости. По оси абсцисс гистограмм отложено значение яркости в диапазоне от 0 (крайняя левая точка) до 256 (крайняя правая точка), по оси ординат – количество пикселей, имеющих соответствующее значение окраски. Визуально образцы кажутся одинаковыми, однако с помощью программы цветовых моделей можно увидеть различие в степени окраски образцов, а значит и маскирующей способности покрытия.

Результаты анализа заносятся в таблицу и используются для построения графической зависимости. На примере в табл. 5.4 и рис. 5.25 можно проследить изменение маскирующей способности покрытий с увеличением количества гидроксиапатита в стеклокерамике: увеличение содержания гидроксиапатита приводит к увеличению светлости поверхности, что обозначает улучшение маскирующей способности керамического покрытия.

Таблица 5.4

Зависимость светлости покрытий от содержания гидроксиапатита в составе эмали

Номер образца	Содержание ГА	Значение светлости	
		Отн. единицы	% от полной маскировки
1	5	125,58	49
2	7,5	135,33	53
3	10	145,02	57
4	12,5	154,52	60
5	15	164,42	64
6	17,5	175,98	69
7	20	187,36	73

Наглядно изменение светлости покрытий с увеличением количества ГА представлено на рис. 5.25.

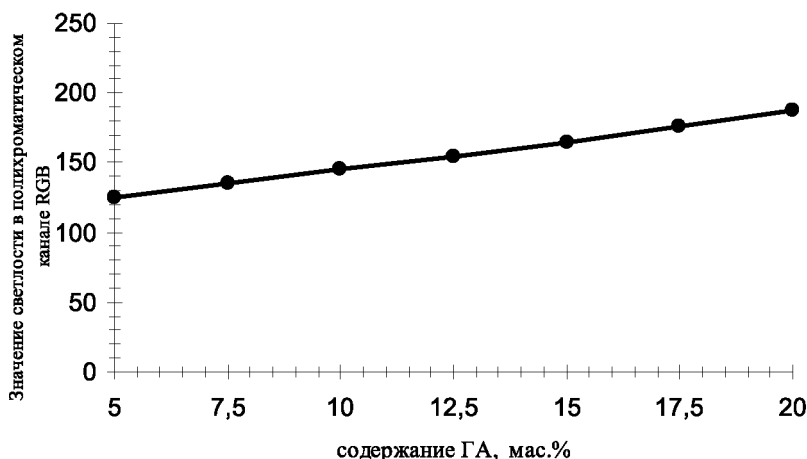


Рис. 5.25. Зависимость светлости покрытий от содержания гидроксиапатита

5.3.15. Технические требования и биологические исследования керамических материалов для медицинского применения

Разрабатываемые наноструктурированные материалы, применяемые в медицине, в частности титановые сплавы с покрытиями, должны обеспечить повышение прочностных характеристик, уменьшение материалоемкости и веса конструкций, повысить интеграционный потенциал костных имплантатов в клеточно-тканевой среде, обеспечить заданный уровень резорбции анионозамещенной кальций-фосфатной керамики.

Титановый $\alpha + \beta$ -сплав ВТ16 должен обеспечивать: предел текучести не менее 1250 МПа, предел прочности не менее 1350 МПа, относительное удлинение не менее 12 %, относительное сужение не менее 50 %, ударная вязкость не менее 30 Дж/см², предел выносливости не менее 700 МПа, сопротивление срезу не менее 850 МПа.

Многофункциональные покрытия на поверхности титановых имплантатов должны иметь следующие характеристики:

- биорезорбируемые наноструктурированные покрытия из кальций-фосфатной керамики должны иметь адгезионную прочность не менее 25 МПа, оптимальную пористость, остеоиндуктивность и остеокондуктивность;

- биоактивные наноструктурные покрытия на основе тугоплавких соединений с биологически активной неорганической матрицей должны обеспечить ускорение адаптации искусственных имплантатов к живым тканям в 1,2–1,5 раза и увеличение срока их службы в 1,3–1,5 раза за счет достижения комплекса физических, механических, трибологических и биологических свойств;

- твердость 20...30 ГПа; модуль упругости 150...300 ГПа; адгезионная прочность > 30 Н; коэффициент трения в различных биологических средах 0,1...0,25; скорость износа ($< 10^{-5}$ мм³/Нм); стойкость к упругой деформации разрушения (Н/Е) > 0,1; стойкость к пластической деформации (H^3/E^2) > 0,2 ГПа; отрицательный заряд поверхности при кислотности среды рН = 6–8; наличие потенциала коррозии положительнее –0,2 вольт при проведении электрохимических испытаний согласно ГОСТ Р ИСО 10993-15-2001; скорость коррозии менее 0,05 мкм/год в различных биологических средах; контактный угол смачивания < 90°; биоактивность; биосовместимость; отсутствие токсичности.

Разрабатываемые процессы получения нового поколения титановых имплантатов должны использовать современные технологии:

- формирования объемного ультрамелкозернистого и наноструктурированного состояния в титане и его сплавах методами интенсивной пластической деформации в сочетании с механотермическими обработками;

- модифицирования поверхности и нанесения биопокрытий методами микродугового оксидирования, ионно-плазменного осаждения при ассистировании потоком высокоэнергетических ионов металлов, золь-гель синтеза, высокодозовой ионной имплантации и электронно-пучкового плавления;

- получения анионозамещенных фосфатов кальция с заданным уровнем допирования.

Все биологические исследования новых материалов начинаются с проведения изучения их предклинических испытаний на острую и хроническую токсичности в системах *in vivo* (в живом организме), *in vitro* (вне организма), мутагенность, безопасность, влияние на репродуктивную способность, канцерогенность, переносимость (биосовместимость), биологическую трансформацию, биоактивность (остеогенность, остеоиндуктивность, утилизацию).

Остеокластическая культура. Костный мозг наносится на костную пластинку, материал из биокерамики (например, ГА) культивируют *in vitro* в течение 1,5 месяца и исследуют на цитохимическую реакцию (остеокласты) или щелочную (остеобласты, остециты) фосфатазы и образование коллагена.

Испытания на острую токсичность *in vivo* проводятся в течение от нескольких дней до 1 месяца, хроническую – до 1 года и более на лабораторных животных.

В зависимости от целей испытаний определяется и выбор животных. Для токсикологических исследований обычно используют большое количество мелких лабораторных животных – крыс, мышей.

В ортопедии, стоматологии и трансплантологии, когда необходимо имплантировать материал или устройство в костную ткань, наиболее частым объектом исследования являются кролики, собаки, реже овцы, свиньи, лошади, обезьяны.

Животные могут быть линейными, гибридами, мутантами, конгентными или неинбредными. При использовании беспородных животных выборка должна быть достаточно велика. Количество животных в группе варьируется от 2 шт. (собаки) до 10...12 шт. (линейные мыши). Как правило, в опытах используют мышей в возрасте 2–2,5 месяца (масса 18...22 г), крысы – 2,5–4,0 месяца (150...240 г), морские свинки – 3–4 месяца (450...500 г), кролики – 4 месяца (2000...3000 г), собаки – 9–10 месяцев.

Тестируемый материал вводят подкожно, внутримышечно, внутривенно, в брюшную полость или интравенно.

Испытания должны быть комплексными, взаимно добавляющими и проводиться в системах *in vitro* и *in vivo*. При этом придерживаются определенной схемы проведения экспериментов, предложенной Е. Едзи (1988) и J. Bruijn (1993) для выявления биосовместимости новых материалов. Она включает в себя, как правило:

- изучение биоустойчивости (деградации, коррозии, кальцификации, биомеханических свойств) БМ в физиологических и биологических средах *in vivo* и *in vitro*;
- определение адсорбции БМ к белкам плазмы, ростовым и другим факторам;

- исследование адгезии к имплантату тромбоцитов и эритроцитов;
- изучение токсикологической реакции взаимодействия моноцитов, остеобластов, остеокластов, клеточных линий с тестируемым материалом в виде краткосрочной или многодневной культуры ткани;
- определение адгезии клеток и микроорганизмов к имплантату;
- изучение остеоиндуктивных или остеокондуктивных свойств при имплантации биоматериалов в организм подопытных животных;
- исследование поведения БМ в мягких и твердых тканях;
- определение переходного сопротивления и коррозионных токов, которые хорошо коррелируют с адгезивными свойствами по отношению к протеинам, костным и иным клеткам и микроорганизмам.

Испытания на цитотоксичность в системе *in vitro*. Эти испытания относятся к группе скрининговых методов, позволяющих достаточно быстро и чувствительно осуществить прямое распознавание вредных воздействий на клетки новых материалов или вытяжек из них.

Наиболее простым объектом по изучению общей цитотоксичности являются клетки костного мозга, которые обладают костеобразующими (остеобласты) и биорезорбирующими (остеокласты) свойствами. Данный метод дает информацию об адгезивных свойствах клеточных элементов. Можно использовать как суспензию, так и отдельные клоны клеток костного мозга. Если первый способ дает информацию в течение 1–24 часов, то для выявления колониеобразующих клеток требуется не менее 3–7 суток. Оценка адгезивных свойств клеток костного мозга является одним из методов выявления биосовместимости материала. Однако такой подход не может дать однозначного ответа, т. к. эти структуры могут спонтанно диссоциировать и вновь образовываться без какой-либо строгой закономерности.

В травматологии и ортопедии для изучения резорбции неорганической части биоматериалов (кальцийфосфатных материалов) источником клеток являются остеокласты, которые получают путем репосева клеток костного мозга. Продукцию биологической части на анализируемом материале костного матрикса (коллагена и т. д.) исследуют на культуре остеобластов или остеобластоподобных клеток.

Цитологический анализ производят, как правило, на клетках костного мозга, фибробластах, клеточных линий человека и животных. Клетки могут быть выделены через 6–12 месяцев после введения имплантатов из организма животных и человека либо при совместном культивировании кариоцитов с материалом или вытяжек из него. В последнем случае время контакта клеточных элементов с тестируемым материалом не должно быть меньше, чем 3–4 генерации клеток.

Оценивается наличие воспалительной, местно-раздражающей, некротической, иммунологической и аллергической, образование соединительной ткани на макроскопическом и микроскопическом (цитологическом, гистологическом, электронно-микроскопическом) уровнях.

Вытяжка из материала вводится внутривентрально, подкожно или внутривенно с определением ЛД₅₀ (летальной дозы 50 % исследуемых животных) путем стандартного анализа на выживаемость в течение 1–30 суток.

При получении положительных результатов и эффективности биоматериалов через МЗ РФ получают разрешение об использовании их в клинической практике. Клинические исследования проводят на определенной группе больных с наличием их письменного согласия. Исследуемые материалы сопровождаются описанием их биологического действия, рекомендациями по использованию в клинике, показаниями и противопоказаниями, а также предупреждением о возможном развитии осложнений.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите методы получения неметаллических покрытий медицинского назначения.
2. Суть метода рентгенофазового анализа.
3. Суть метода инфракрасной спектроскопии.
4. Определение цветовых характеристик керамических покрытий.
5. Как определяют прочность, пористость и химическую растворимость образцов биокерамики?
6. Определение прочности сцепления металла и керамики.
7. Опишите технические требования и биологические исследования керамических материалов для медицинского применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: СТУ, 2001. – 477 с.
2. Луцкая И.К. Эстетическая стоматология. – Минск: Беларуская навука, 2000. – 252 с.
3. Луцкая И.К. Практическая стоматология. – Минск: Беларуская навука, 2000. – 368 с.
4. Окушко В.Р. Клиническая физиология эмали зуба. – Киев: Здоров'я, 1984. – 64 с.
5. Власов А.С., Карабанова Т.А. Керамика и медицина (обзор) // Стекло и керамика. – 1993. – № 9–10. – С. 23–25.
6. Трезубов В.Н., Штейнгард М.З., Мишнев Л.М. Ортопедическая Стоматология. Прикладное материаловедение. – СПб.: Специальная литература, 1999. – 323 с.
7. Кортюков Е.В., Воеводский В.С., Павлов Ю.К. Основы материаловедения: учебное пособие для медицинских вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 216 с.
8. Седунов А.А. Монолитные стеклокристаллические протезы. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 144 с.
9. Шведков Е.Л., Ковенский И.И. Словарь-справочник по новой керамике. – Киев: Наукова думка, 1991. – 280 с.
10. Хабас Т.А., Верещагин В.И., Старосветский С.И., Кулинич Е.А. Обобщение опыта разработки стоматологического фарфора на примере полевошпатового сырья Красноярского края // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2003. – Том 45. – Вып. 3. – С. 131–136.
11. Августинник А. И. Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 591 с.
12. Мальшева А.Ю. Структура и свойства композиционных материалов медицинского назначения // Стекло и керамика. – 2001. – № 2. – С. 28–31.
13. Лукин Е.С., Тарасова С.В., Королев А.В. Применение керамики на основе оксида алюминия в медицине // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 28–30.
14. Эстетика оксида циркония / Н. Schenk // Новое в стоматологии. – 2006. – № 4. – С. 96–106.
15. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с., ил.
16. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1979. – 540 с.

17. Строганова Е.Е., Михайленко Н.Ю., Мороз О.А. Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее // Стекло и керамика – 2003. – № 10. – С. 12–16.
18. Kobayashi M., Kon M., Miyai K. Strengthening of Glass-Ionomer Cement by Compounding Shot Fibres with $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glass // Biomaterials. – 2000 – Vol. 5. – P. 60–64.
19. Максимовский Ю.М., Гринин В.М., Горбов С.И., Карагодин Ю.А. Биосовместимость сплавов, используемых в стоматологии // Стоматология. – 2000. – № 4. – С. 73–76.
20. Элтон М. Лейси. Керамика в восстановительной стоматологии – прошлое, настоящее и будущее // Клиническая имплантология и стоматология. – 1997. – № 2. – С. 12–18.
21. Hooshmand T., Daw R., Noort R. van, Short R.D.. XPS analysis of the surface of leucite-reinforced feldspathic ceramics // Dental Materials. – 2001. – № 17. – P. 1–6.
22. Вольвач С. Обзор новых разработок и модификаций известных технологий CAD/CAM стоматологического назначения: в 4 ч., ч. 2 // Новое в стоматологии. – 2004. – № 2. – С. 75–82; ч. 3 // Новое в стоматологии. – 2004. – № 3. – С. 74–94.
23. Binder C.J.R., Schlechtriemen N., Ritzhaupt-Kleissl H-J., Hausselt J., Heydecke G., Strub J.R. Kavo Everest HPC: новый, безусадочный керамический материал на основе оксида циркония // Новое в стоматологии. – 2005. – № 6. – С. 134–139.
24. 3D-принтеры [Электронный ресурс]. – URL: http://www.copu-tec.ru/3D/printers_main//.php
25. Чечулин Б.Б., Хесин Ю.Д. Циклическая и коррозионная прочность титановых сплавов. – М.: Металлургия. – 1987. – 208 с.
26. Вильямс Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии / пер. с англ. – М.: Медицина, 1978. – 552 с.
27. Медицинские и биоматериалы / П.А. Арсеньев, Н.В. Комиссаренко, Е.Ю. Макарычева и др. / под ред. М.С. Старостиной. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 72 с.
28. Хасуй А. Техника напыления. – М.: Машиностроение, 1975. – 288 с.
29. Дентальные имплантаты и плазменное напыление в технологии их производства / В.Н. Лясников, А.В. Лепилин, А.В. Лясникова, Д.А. Смирнов. – Саратов: СГТУ, 2004. – 115 с.
30. Игнатов В.П., Ивин М.А. Синтез кальций-фосфатных материалов медицинского назначения // Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине», 21–22 ноября 2006 г., Москва. – С. 64–66.
31. Игнатов В.П., Верещагин В.И., Винокур В.Ш., Вейнов В.П. Кальций-фосфатные биопокртия имплантатов из титана // Всероссий-

ское совещание «Биокерамика в медицине», 21–22 ноября 2006 г., Москва. – С. 34–35.

32. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография: учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1990. – 261 с.

33. Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ / пер. с англ. Ю.В. Яковлева под ред. академика И.П. Алимарина. – М.: Атомиздат, 1986. – 360 с.

34. Тельдеши Ю. Радиоаналитическая химия / пер со словацкого. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.

35. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Эрдман С.В., Верещагин В.И. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие. – Томск: ИПФ ТПУ, 1999. – 160 с.

36. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

37. ГОСТ Р 51148–98. Медицинские изделия, материалы [Электронный ресурс]. – URL: <http://standartgost.ru/ГОСТ Р 51148–98>.

38. Кульков С.Н. Современные методы структурного анализа в материаловедении. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 84 с.

39. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Денисова Л.А. Химическая технология стекла и ситаллов: уч. пособ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 187 с.